جامعة الشهيد حمه لخضر – الوادي
كلية التكنولوجيا
قسم : هندسة الطرائق و البتروكيمياء

مذكرة مقدمة لاستكمال متطلبات نيل شهادة

ماستر أكاديمي

الميدان :علوم وتكنولوجيا

الشعبة : صناعات بتروكيميائية

التخصص: هندسة التكرير

الموضوع:

إزالة تلوث الماء بإستعمال تقنية الامتزاز على الفحم النشط – دراسة نظرية–

إعدادالطلبة:

- زبيدي ميلود
- عياطي هشام
- سنوقة عبدالجبار

إشراف الأستاذ:

د. زغود العيد

نوقشت يوم :2021/06/22

لجنة المناقشة:

سروطي عبد الغني	أستاذ مساعد أ	جامعة الوادي	رئيسا
خالد بلال	أستاذ مساعد أ	جامعة الوادي	مناقشا
زغود العيد	أستاذ محاضر ب	جامعة الوادي	مشرفا

السنة الجامعية:2020–2021

إهـــــــــداء

الحمدلله الذي أعاننا بالعلم وزيننا بالحلم وأكرمنا بالتقوى وأجملنا بالعافية

أتقدم بإهداء عملي المتواضع إلى

الذرع الواقي والكنز الباقي، إلى من جعل العلم منبع اشتياقي، لك أقدم وسام

الاستحقاق إلى الوالدين الغاليين أطال الله عمركم .

رمز العطاء وصدق الإيباء ، إلى ذروة العطف والوفاء ،لك أجمل حواء ،أنت أمي الغالية أطال الله عمرك .

وإلى رمز الصداقة وحسن العلاقة زملاء الدراسة دفعة تخصص التكرير 2021

إلى من هم انطلاقة الماضي وعون الحاضر سند المستقبل اللواتي لا عيش بدونهن ولا متعة إلا برفقتهن إخوتي الأعزاء

إلى الزملاء وجميع الأصدقاء

وفي الأخير يا رب ..

يا رب لا تدعني أصاب بالغرور إذا نجحت ولا أصاب باليأس إذا فشلت بل ذكرني دائما بأن الفشل هو التجربة الذي تسبق النجاح أمين يا رب العالمين

-عياطي هشام

- زبيدي ميلود

- سنوقة عبد الجبار

إهـــــــــــداء

أهدي هذا العمل إلى من قال فيهما

"واخفض لهما جناح الذل من الرحمة وقل رب ارحمهما كما ربياني صغيرا "سورة الإسراء الآية 24.

إلى الوالدين الكريمين حفظهما الله وأطال في عمرهما ،

إلى الإخوة والأخوات ، إلى كل الأهل والأقارب ،

إلى جميع الأصدقاء،

إلى كل من عرفته من قريب أو بعيد،

إلى من رفعوا رايات العلم والتعليم

أساتذتي الأفاضل،

إلى كل من سقط سهوا من قلمي ولم يسقط من قلبي.

شكر وتقدير

بعد أن من الله علينا بإنجاز هذا العمل ، فإننا نتوجه إليه الله سبحانه وتعالى أولاوأخرا بجميع ألوان الحمد والشكر على فضله وكرمه الذي غمرنا به فوفقنا إلى مانحن فيه راجين منه دوام نعمه وكرمه ، وانطلاقا من قوله صلى الله عليه وسلم :"من لا يشكر الناس لايشكر الله "،فإننا نتقدم بالشكر والتقدير والعرفان إلى الأستاذ المشرف " زيغود العيد" ، لإشرافه على هذه المذكرة وعلى الجهد الكبير الذي بذله معنا ، وعلى نصائحه القيمة التي مهدت لنا الطريق لإتمام هذه الدراسة، فله منا فائق التقدير والاحترام ، كما نتوجه في هذا المقام بالشكر الخاص لأساتذتنا الذين رافقونا طيلة المشوار الدراسي ولم يبخلوا في تقديم يد العون لنا .

وفي الختام نشكر كل من ساعدنا وساهم في هذا العمل سواء من قريب أو بعيد حتى ولو بكلمة طيبة أو ابتسامة عطرة

الملخص

ان التوسع الكبير في استخدام الأصباغ زاد من تواجدها مع المخلفات الصناعية المائية المطروحة إلى البيئة والتي تسبب في مشكلة تلوث المياه ، فقد أصبحت عملية إزالتها بأقل تكلفة محط اهتمام الكثير من الباحثين ، مما دفع إلى محاولة استغلال البقايا العضوية وتحويلها إلى كربون نشط لغرض معالجة المياه الملوثة .

تهدف هذه الدراسة إلى تحويل البقايا العضوية إلى كربون نشط واستخدامه في تقنية المياه الملوثة بالأصباغ والمعادن الناتجة من مختلف الصناعات بواسطة عملية الامتزاز حيث اعتمدت هاته الدراسة على الأصبغة وقد بينت النتائج المتحصل عليها من دراسات سابقة كفاءة عالية لقوة الكربون النشط المحضر على إزالة الأصبغة من المحاليل المائية مما يثبت أن لديه مساحة امتزاز كبيرة تمكن من استخدامه كمادة مازه فعاله ومنخفضة التكلفة.

الكلمات المفاتحية : الكربون النشط ، امتزاز ، الصبغة ، بقايا العضوية.

Résume

La grande expansion de l'utilisation des colorants a augmenté leur présence avec les déchets industriels de l'eau présentés à l'environnement, ce qui a causé le problème de la pollution de l'eau. Le processus de les éliminer au moindre coût est devenu le centre d'attention de nombreux chercheurs, ce qui les a incités essayer d'exploiter les résidus organiques et de les transformer en charbon actif dans le but de traiter les eaux polluées. . Cette étude vise à convertir les résidus organiques en charbon actif et à l'utiliser dans l'eau contaminée par des colorants et des minéraux de diverses industries au moyen du procédé d'adsorption.Cette étude s'est appuyée sur des colorants.Les résultats obtenus à partir d'études précédentes ont montré une grande efficacité de la puissance de le charbon actif préparé pour éliminer Les colorants sont issus de solutions aqueuses, ce qui prouve qu'il possède une grande surface d'adsorption qui lui permet d'être utilisécomme adsorbant efficace et peu coûteux.

Mots clés : charbon actif, adsorption, colorant, résidu organique,

قائمة الاختصارات

KL :ثابت اتزان لانجمير (l/mg).

Ce:التركيز عند الاتزان (mg/l).

C_i:قيمة سمك الطبقة الحدية(mg/g).

K1:ثابت السرعة الحركية شبه الرتبة الأولى.(min^{-1})[22]

K2: ثابت السرعة الحركية شبه الرتبة الثانية ($g.mg^{-1}.min^{-1}$)

kint: ثابت الانتشار داخل الجسيم)$mg.g^{-1}.min^{-1/2}$(

qe:سعة الإمتزاز عندالتوازن بوحدة (mg/g).

qm:الكمية العظمى للإمتزاز(mg/g).

q_t:الكمية الممتزة عنداللحظة t ($mg.g^{-1}$).

qt:سعة الإمتزاز عنداللحظة t بوحدة(mg/g).

t:الزمن .(min)

K،n :ثوابت فريندلش العددية

qe: كمية المادة الممتزة(mg/g).

فهرس المحتويات

قائمة المحتويات	رقم الصفحة
الشكر والعرفان	I
إهداء	II
ملخص الدراسة	III
قائمة المختصرات.....	IV
فهرس المحتويات	V
قائمة الجداول	VI
قائمة الأشكال	VII
مقدمة	ب

الفصل الأول: تلوث المياه وطرق المعالجة

تمهيد	2
1 – تلوث المياه.....	2
2.1 – أنواع التلوث.....	3
1 .3 مكونات الماء العامة.....	3
4.1 مصادر تلوث الماء.....	4
1.4.1 التلوث الكيميائي.....	4
2.4.1 التلوث العضوي	5
3.4.1 التلوث الإشعاعي.....	5
4.4.1 التلوث الحراري.....	5
5.4.1 التلوث الزراعي.....	6
6.4.1. التلوث النفطي	7
7.4.1. التلوث البيولوجي	7
1. 5 أضرار تلوث المياه.....	8
1.5.1 تلوث الماء ميكروبيا.....	8

2.5.1 – تلوث الماء كيميائيا 11
6.1 طرق معالجة تلوث المياه 13
1.6.1 الطرق الكيميائية 13
2.6.1 الطرق الفيزيائية 13
3.6.1 الطرق البيولوجية 14

الفصل الثاني : الفحم المنشط

تمهيد 16
1.2تعريف الكربون النشط..... 16
2.2 بنية الكربون المنشط 17
3.2 تحضير الكربون النشط..... 19
1.3.2 التفحيم 19
2.3.2 التنشيط 20
3.3.2 التنشيط الفيزيائي 20
4.3.2 التنشيط الكيميائي..... 21
4.2 استخدامات الكاربون المنشط..... 22
5.2 أنواع الكربون النشط..... 24

الفصل الثالث : الامتزاز

تمهيد..... 26
1.3 تعريف الإمتزاز..... 26
2.3 أنواع الإمتزاز..... 27
1.2.3 الإمتزاز الفيزيائي..... 27
2.2.3 الإمتزاز الكيميائي..... 28
3.3 آلية الامتزاز 28
1.3.3 الخطوة الأولى..... 29
2.3.3 الخطوة الثانية..... 29
3.3.3 الخطوة الثالثة..... 29

4.3.3 الخطوة الرابعة..... 30
4.3 العوامل المؤثرة على ظاهرة الإمتزاز..... 30
1.4.3 تأثير درجة الحرارة 30
2.4.3 تأثير الدالة الحامضية 30
3.4.3 طبيعة السطح الماز 30
4.4.3 طبيعة المادة الممتزة..... 31
5.4.3 تأثير المذيب..... 31
6.4.4 تأثير التركيز..... 32
5.3 أهم مواد المازة 32
1.5.3 الأطيان The Clays..... 32
2.5.3الزيوليت Zeolite..... 33
3.5.3 انواع الزيوليت..... 33
6.3 إيزوثيرمات الإمتزاز..... 34
1.6.3 إيزوثارم الإمتزاز لانجمير (Langmuir) 35
2.6.3 إيزوثارم الإمتزاز لفريندلش :(Freundlich) 36
7.3 حركية الإمتزاز..... 36
1.7.3 نموذج حركية شبه الرتبة الأولى..... 37
2.7.3 نموذج حركية شبه الرتبة الثانية..... 37
3.7.3 نموذج الانتشار داخل الجزيئات..... 38

الفصل الرابع : تطبيق الفحم المنشط في إزالة ملوثات المياه

1.4 إزالة الملوثات العضوية..... 41
1.1.4 ازالة الاصبغة 41
2.1.4 ازالة الفينولات..... 42
2.4 إزالة المعادن..... 42

خاتمة..... 45
قائمة المراجع والمصادر.....
ملاحق.....

فهرس الجداول

رقم الجدول	الجدول	الصفحة
1.1	بعض الموادالذائبة في الماء	4
2.1	أنواع البكتيريا الموجودة في مياه الصرف الصحي	8
1.2	تصنيف أبعاد المسام للكربون النشط	19
2.4	أهمية خطوات التحضير على أداء الممتزات	43

فهرس الأشكال

رقم الشكل	الشكل	الصفحة
1.2	البنية المجهرية للكربون	17
2.2	رسم تخطيطي يمثل السطح الداخلي والخارجي لحبة الكربون النشط وبنيته المسامية	18
3.2	المخطط العام لتحضير الكربون المنشط	21
4.2	a الكربون النشط الحبيبي b الكربون النشط المسحوق	24
1.3	يمثل مناطق تواجد المذاب عند امتزازه على السطح الصلب	29
2.3	أنواع مختلفة من إيزوثيرمات الإمتزاز وفق تصنيفGiles	34
3.3	مجالات وجود المذاب أثناء الامتزاز	39

مقدمة:

يعد التلوث من المشاكل الكبيرة التي تواجه الانسان والبيئة خاصة بعد التطور التكنولوجي المرافق للحياة المعاصرة ، ويحدث التلوث بأشكاله المختلفة سواء كان تلوث الهواء أو الماء أو التربة نتيجة وجود بعض المواد العضوية و اللاعضوية الضارة أو بسبب الازدياد أو النقص في نسب بعض المكونات الأساسية في البيئة عن النسب الطبيعية لها ، ويحصل ذلك من جراء تدخلات الانسان أو بفعل بعض الظواهر الطبيعية .

ويعد تخصيصا تلوث المياه من أهم مشاكل التلوث لما للماء من دور كبر في الحياة اليومية، إذ أن الماء يكمن فيه سر الحياة لكل من دب على الأرض وما يخرج من نبات فضلا عن ان الماء يعد عنصرا أساسيا في الصناعة ، إذ تحتاج الصناعات المختلفة كميات هائلة من المياه تتفاوت من حيث نوعيتها ودرجة نقاوتها لاعتبارات صناعية ومواصفات معينة تطلبها كل صناعة .

ويأخذ تلوث المياه صورا متعددة كالتسمم بالفضلات العضويةأو المبيدات أو المنظفات أو التلوث الناتج عند الإثراء الغذائي أو التلوث الحراري أو التلوث بالمواد النفطية أو غيرها الناتج من الصناعات المختلفة التي لا مجال لحصرها هنا .

وتعد الاصباغ من بين المواد العضوية المتعددة الملوثة للمصادر المائية ويعود السبب في ذلك الى أهميتها الكبيرة واستخدامها الواسع في الصناعات المتنوعة فهي تستخدم في الصناعات النسيجية وفي الطباعة وفي الوان التصوير الفوتوغرافي وكمضافات في الصناعات النفطية فضلا عن استخدامها في مجالات واسعه أخرى.

وينتج من هذه الاصباغ سنويا ما يقارب 5 طن في انحاء العالم كافة ، و تستعمل في تحضير العديد من المركبات المختلفة التي يعتبر سلوكها البيئي غير معروف بصورة كبيرة ويفقد ما يقارب 15-10 % من هذه الاصباغ كمخلفات في المياه الناتجة عن الصناعات المختلفة والتي تطرح الى مصادر المياه او التربة مسببة مشاكل كبيرة للنبات والحيوان والانسان .

وقد بدأ الاهتمام في دراسة السلوك البيئي للأصباغ بصورة فعلية بعد توارد الانباء حول احتمالية سمية هذه المواد وخطورتها ، وقد تزايد هذا الاهتمام بعد إدراك حقيقة أن الكثير من المواد الأولية المستخدمة في تحضير هذه الأصباغ هيمن العوامل المسببة للأمراض السرطانية .

إن تصاعد مشكلة التلوث في العقود الأخيرة دفع العديد من الحكومات في مختلف أنحاء العالم لاسيما المتقدمة منها إلى تشكيل هيئات ووكالات لحماية البيئة ، والسيطرة على مصادر التلوث وإصدار التشريعات التي تجبر المصانع المنتجة للمواد الكيميائية على الفحوصات والمعالجات اللازمة قبل طرح المخلفات المائية إلى البيئة ، هذا الأمر دفع عددا من الباحثين إلى التفكير في إيجاد السبل الملائمة لإزالة هذا النوع من المركبات والذي أصبح من المشاكل الحقيقية خاصة عند مستويات وتراكيز قليلة .

ومن أهم التقنيات التي استخدمت في معالجة هذه المشكلة هو الامتزاز على الرواسب الطينية فضلا عن بعض تقنيات الكيمياء الفيزيائية كالتخثر والاندماج والتشبع الأوزون والتنافذ العكسي والامتزاز على الكاربون المنشط و أوكسيد المغنيسيوم والسليكا جل والطين ، ويعد الامتزاز من اهم هذه التقنيات لكفاءته العالية في هذا المجال وبساطة التكنولوجيا المستخدمة لهذا الغرض مقارنة مع الطرائق الأخرى ، فضلا عن كلفته الاقتصادية الأقل .

وقد اتجه العديد من الباحثين حديثا إلى تطوير مواد مازه جديدة بالاستعانة ببعض المواد ذات المنشأ الطبيعي ، ولا تكاد تخلو أي صناعة في وقتنا الحاضر من وحدات معالجة مخلفات الحياة قبل طرحها إلى البيئة .

تلوث المياه هو أي تغير فيزيائي او كيميائي في نوعية المياه ، بطريقة مباشرة او غير مباشرة ،يؤثر سلبيا على الكائنات الحية ، او يجعل المياه غير صالحة للاستخدامات المطلوبة ، ويؤثر تلوث الماء تأثيرا كبيرا في حياة الفرد والأسرة والمجتمع فالمياه مطلب حيوي للإنسان وسائر الكائنات الحية ، فالماء قد يكون سببا رئيسيا في انهاء الحياة على الأرض اذا كان ملوثا .

.

الفصل الأول : تلوث المياه

و طرق المعالجة

تمهيد:

يعتبر الماء أساس الحياة ويدخل في العديد من العمليات منها البيولوجية والصناعية، لذا يعد تلوث المياه من الموضوعات المهمة لدراستها من قبل العلماء والمختصون بمجال التلوث ، في الوقت الحالي يرجع تلوث المياه في المناطق الحضرية والريفية إلى الفضلات والنفايات المنزلية، والنفايات الصناعية التي يتم التخلص منها بإلقائها في الأنهار و البحار والبحيرات ، وتتضمن هذه الأخيرة مواد عضوية وغير عضوية ذائبة مثل الاحماض العضوية والمعدنية والمنظفات الصناعية ، أو أي مواد عالقة صلبة أو كائنات حية دقيقة مثل البكتيريا والطحالب والطفيليات ... إلخ

إن وجود إحدى هذه المواد في الماء، حتى بكميات منخفضة تسبب مشاكل في البيئة والغذاء وتضر الإنسان والكائنات الحية ، لذلك فإن من الضروري إزالة تلوث المياه الملوثة بهذه المركبات الكيميائية لحماية البيئة .

1 – تلوث المياه:

هو أي تغيير فيزيائي أو بيولوجي أو كيميائي في نوعية المياه ، يؤثر سلبا على الكائنات الحية أو يجعل المياه غير صالحه للاستخدامات المطلوبة .[1].

ويمكن تعريفه أيضا بأنه إحداث تلف أو فساد لنوعية المياه ، مما يؤدي إلى حدوث خلل في نظامها البيئي مما يقلل من قدرتها على أداء دورها الطبيعي ويجعلها مؤذية عند استعمالها، أو يفقدها الكثير من قيمتها الاقتصادية .[2].

وتعرف الملوثات بحسب برنامج الأمم المتحدة للبيئة بأنها أي مادة فيزيائية أو كيميائية أو عضوية أو إشعاعية موجودة في المياه الصرف وتعمل على تدني نوعية هذه المياه ، وتشكل خطورة تمنع الاستفادة منها .

التغير الفيزيائي : التحولات التي تطرأ على المياه في اللون و الطعم والرائحة والناقلية الكهربائية والقساوة ودرجة الحرارة وبقية الخواص الفزيائية .

التغير البيولوجي : يتناول طبيعة وتعداد البكتريا والطفيليات والفطريات والفيروسات التي يمكن أن تتواجد فيها .

التغير الكيمائي : التبدل من حيث التكوين والطبيعة وتراكيز المعادن والشوارد والاملاح والرقم الهيدروجيني (ph) والقلوية وغيرها من الخواص الكيميائية والاشعاعية .[3]

2.1 – أنواع التلوث:

تلوث طبيعي : وهو التلوث الناتج عن الظواهر الطبيعية التي تحدث دون تدخل الانسان كالملوثات التي تنبعث من البراكين والغازات والزلازل والفيضانات وغيرها ، فهذه الظواهر لا يمكن السيطرة عليها أو التحكم فيها ورقابتها بالرغم من المشاكل والأضرار الكبيرة التي تسببها للبيئة كما لا يمكن ان تصنف من التنظيم القانوني لحماية البيئة فالتنظيم يقتصر فقط على التغيير الاراديأ والمفتعل من طرف الانسان .[4]

التلوث الصناعي :وهو التلوث الناتج عن فعل الانسان من خلال الممارسات والنشاطات المختلفة التي يقوم بها من أجل سيرورة حياته، وتتمثل هذه الأنشطة في الصناعة والزراعة والترفيه وغيرها ، وتزداد هذه الأنشطة مع زيادة التطور العلمي و إبتكار التقنيات الجديدة و المختلفة ، ويعود المصدر الرئيسي لهذا النوع من التلوث إلى المصانع والسيارات والفضلات الصناعية والزراعية والمنزلية وغيرها.[4]

1 .3مكونات الماء العامة:

مما لا شك فيه أن الماء لا يقتصر على كونه مركبا من الاكسجين والهيدروجين فقط ، بل يحتوي على مواد أخرى ذائبة بنسب صغيرة فالمياه تنساب فوق قشرة الأرض لتتفاعل مع المعادن التي تحتويها التربة والصخور بحيث تذوب في الماء السطحي والجوفي ، وتكون على شكل املاح ذائبة أو مواد عالقة وتوجد في الماء على صورة أيونات سالبة و موجبة.[5]

جدول1.1:بعض المواد الذائبة في الماء[5]

الأيونات	الأملاح الذائبة	النسبة (mg/L)
الكاتيونات	الكالسيوم Ca^{++}	100
	المغنيزيوم Mg^{++}	50-30
	الصوديوم Na^{+}	200-20
	البوتاسيوم K^{+}	12-10
الأنيونات	الكبريت $SO4^{--}$	250-5
	الكلوريد CL^{-}	200-5
	نترات $NO3^{-}$	50

غازات:أكسجين ,ثاني أكسيد الكربون , الازوت .....

4.1 مصادر تلوث الماء:

تؤثر المياه الملوثة على الإنسان بشكل مباشر، نظر الأهمية الماء للإنسان ولكافة الكائنات الحية، ويعتبر تلوث الماء من أوائل الموضوعات التي أهتم بها العلماء والمختصون بمجال التلوث، وليس من الغريب أن يكون حجم الدراسات التي تناولت هذا الموضوع أكبر من حجم تلك التي تناولت باقي فروع التلوث، ومن أهم مصادر تلوث المياه نذكر ما يلي: [6]

1.4.1 التلوث الكيميائي:

يعتبر التلوث الأخطر والأكثر تأثيراً على خصائص المياه،كما أن التخلص من الملوّثات الكيميائية أصعب من التخلص من الملوّثات الطبيعية، وهذه الملوّثات كثيرة وتشمل مصادر التلوث الكيميائية المختلفة التي تكون معظمها بسبب الأنشطة البشرية الذي ينتج عنه :[6]

- تلوث مياه الأمطار(أمطار حمضية) .
- المركبات الكيميائية غير المرغوب فيها.
- المبيدات والمواد القريبة منها.
- المركبات السامة.
- المنظفات و الملونات.

2.4.1 التلوث العضوي :

تحتوي المياه الطبيعية على مركبات عضوية مختلفة في نوعيتها وفي تراكيزها تبعا لمصدر المياه ومسارها، ويعود منشأ تلك المركبات إلى مصدرين أساسيين هما : [7]

- مركبات عضوية من أصل طبيعي كمركبات الدوبالSubstances Humique ومكونات الخلايا(حموض أمينية , بروتينات....) .
- مركبات عضوية ناتجة عن النشاطات الإنسانية المنزلية الصناعية والزراعية كالمواد الفعالة سطحيا Tensioactif والهيدروكربونات والمبيدات وغيرها.

3.4.1 التلوث الإشعاعي :

ومصدر هذا التلوث يكون غالبا عن طريق التسرب الإشعاعي من المفاعلات النووية، أو عن طريق التخلص من هذه النفايات في البحار , المحيطات والأنهار،وفي الغالب لا يحدث هذا التلوث أي تغيير في صفات الماء الطبيعية مما يجعله أكثر الأنواع خطورة، حيث تمتصه الكائنات الموجودة في هذه المياه في غالب الأحوال وتتراكم فيه ثم تنتقل إلى الإنسان أثناء تناول هذه الأحياء، فتحدث فيها العديد من التأثيرات الخطيرة منها الخلل والتحولات التي تحدث في الجينات الوراثية .[7].

4.4.1 التلوث الحراري :

أكّدت العديد من الدراسات وأيضا الأبحاث إلى أن السبب الرئيسي في إحداث ما يسمى بالتلوث الحراري هو ارتفاع درجة حرارة المياه التي يتم استخدامها في المصانع الإنتاجية من أجل تبريد خطوط الإنتاج , الأمر الذي يحدث بسببهما يعرف بالبخار الإضافي مما يزيد من درجة الحرارة أكثر فأكثر. [8]

إن مياه التسخين هذه تظهر إرجاع قيمة الأكسجين الذائب في الماء وتستطيع أن تقوم بآثار سيئة على مجموع الحيوانات .

5.4.1 التلوث الزراعي :

أسرف الإنسان في استخدام الأسمدة والمخصبات الزراعية وخاصة الأسمدة النيتروجينية والفوسفاتية وإضافتها إلى التربة الزراعية بهدف زيادة الإنتاج الزراعي دون الالتزام بمعدلات هذه الأسمدة و التي لا يستفيد بها النبات بأي كميات زائدة منها، لذا فإن هذه الكميات الزائدة عن حاجتها من الأسمدة الآزوتية تذوب في مياه الري ومياه الصرف الزراعي و يذهب جزء كبير منها إلى المياه السطحية والمياه الجوفية ويحدث إسراف شديد في إضافة الأسمدة الآزوتية و الفوسفاتية إلى الأراضي بكميات تفوق احتياج النبات وفي مواعيد غير مناسبة لمرحلة نمو المحصول قد أدى إلى هدم التوازن الكائن في التربة بين عناصر غذاء النبات , بالإضافة إلى غسيلها مع ماء الصرف وتسربها إلى المياه الجوفية مما يزيد المشكلة تعقيدا عند إعادة استخدام مياه الصرف الزراعي في الري مرة أخرى، والإسراف في استخدام الأسمدة النيتروجينية هي العامل الرئيسي في تلوث المياه الجوفية (مياه المصارف الزراعية و الأنهار).

و يأتي الضرر البيئي من التلوث بأيون النترات الذي يصل للإنسان عن طريق مياه الشرب أو تَخْتزن بعض النباتات في أنسجتها نسبة عالية منه مثل أنواع البقول والخضر مما يفقدها الطعم و تغير لونها و رائحتها وتنتقل النترات عبر السلاسل الغذائية للإنسان فتسبب فقر الدم عند الأطفال وسرطان البلعوم و المثانة عند الكبار.[6]

ويأتي الضرر البيئي من الأسمدة الفوسفاتية بحيث زيادة نسبتها في المياه تؤدى إلي الإضرار بحياة الكثير من الكائنات الحية التي تعيش في المجاري المائية، كمأأن هذه المركبات تتصف أثرها بأنها سامة , بالإضافة إلى أنها تؤدى إلى ترسيب بعض العناصر النادرة الموجودة في التربة الزراعية و التي يحتاجها النبات في نموه وتحويلها إلى مواد عديمة الذوبان في الماء .[6]

6.4.1. التلوث النفطي :

يعتبر النفط ومشتقاته من أهم مصادر التلوث المائي وينسكب النفط أو مشتقاته إلى المسطحات المائية إما بطريقة عفوية أو إجبارية وتسهم ناقلات النفط بدور كبير في تلويث المياه بما ينسكب منها عادة من نفط أثناء عمليات الشحن ,التفريغ ,تنظيف الخزانات , حوادث تصادم الناقلات وانفجارها ,بالإضافة إلى حوادث انفجار حقول النفط ذاتها.

ومما يعكس خطورة التلوث بالنفط سرعة انتشارها على سطح الماء وتكوين طبقة رقيقة يصل سمكها إلي 2 سم تعمل على عزل المياه عن الغلاف الجوي ومنع تبادل الغازات بينهما كما يرسّب الجزء الباقي من النفط إلى قاع البحر مما يسبب حدوث نقص حاد من الأكسجين الذائب في الماء. [6]

7.4.1. التلوث البيولوجي :

وينتج هذا التلوث عن إزدياد الكائنات الحية الدقيقة المسببة للأمراض مثل البكتريا ،الفيروسات والطفيليات في المياه ، كما يبين الجدول (2) بعض أنواع البكتيريا الموجودة في المياه الملوثة وتنتج هذه الملّوثات في الغالب عن اختلاط فضلات الإنسان والحيوان بالماء، بطريقة مباشرة عن طريق صرفها في مسطحات المياه العذبة ، أو المالحة ،أو بطريق غير مباشرة نتيجة اختلاطها بماء الصرف الصحي أو الزراعي ويؤدي وجود هذا النوع من التلّوث، إلى الإصابة بالعديد من الأمراض .

لذا يجب عدم استخدام هذه المياه في الاغتسال أو في الشرب ، إلاّ بعد تعريضها للمعاملة بالمعقمات المختلفة، مثل الكلور والترشيح بالمرشحات الميكانيكية ، كما يمكناعتبار كل من تلوث التربة وتلوث الهواء من العوامل الأساسية في تلوث الماء بطريقة غير مباشرة.[8]

الجدول 2.1 : أنواع البكتيريا الموجودة في مياه الصرف الصحي .[8]

نوع البكتيريا	ظروف المعيشة	طرق العدوى
بكتيريا القولون (COLIFORM)	تعيش في التربة بدرجة حرارة من20 – 30 درجة مئوية	1) تناول الاطعمة و شرب المياه الملوثة .
بكتيريا إشريكية قولونية (E.COLI)	تعيش في التربة بدرجة حرارة من 20 – 30 درجة مئوية	
بكتيرياالسبحية المعوية	تعيش في التربة بدرجة حرارة من 10– 45 درجة مئوية	2) تلوث الجروح من التربة المشبعة بالمياه الملوثة
بكتيريا سالمونيلا (SALMONELIA)	تعيش في التربة بدرجة حرارة من 20– 30 درجة مئوية	

2. 5أضرار تلوث المياه:

يعتبر التلوث الميكروبي أو الكيميائي للمياه من أكثر الملوثات أضرارا على صحة الإنسان.[9]

1.5.1 تلوث الماء ميكروبيا

أ) – بكتيريا الكلوستريديوم:

هي كائنات حية بسيطة تحتوي على خلية واحدة ، وتعتبر من أصغر المخلوقات الحية ويصنف بعض العلماء البكتريا على أنها نبات ويعتقد بعضهم الآخر بأن البكتريا ليست نباتاً ولا حيواناً ،ويصنف هؤلاء العلماء البكتريا على أنها من المونيرا (الفرطيسيات) وهي كائنات حية أحادية الخلية.

و تعيش البكتريا في كل مكان تقريباً، حتى في الأماكن التي لا تستطيع فيها أشكال أخرى أن تبقى حية ، و تتكاثر معظم البكتريا لا جنسياً ويعني ذلك أن كل خلية تنقسم ببساطة إلى خليتين متماثلتين بطريقة تسمى الانشطار الثنائي ، وتتكاثر معظم البكتريا بسرعة .

و بعض البكتريا الممرضة تصبح غير ضارة بعد استنباتها لفترة في المختبر ، و عندما تحقن هذه البكتريا غير الضارة في أجسام الحيوانات، تكسبها مناعة ضد الأمراض، التي يسببها هذا الصنف من البكتريا و خلال الثمانينات من القرن العشرين تمكن بعض العلماء في الهند من إنتاج لقاح ضد الجذام ويحتوي هذا اللقاح على بكتريا حية ولكنها غيرضارة وبالإمكان استخدام البكتريا المقتولة لتحضير اللقاح ،فاللقاحالسعال الديكي مثلاً ، تحضر من بكتريا تم قتلها بالحرارة أو المواد الكيميائية .

تسبب بعض أنواع البكتريا أمراضاً خطيرة بسبب السموم التي تفرزها وليس بسبب البكتريا ذاتها، ويمكن تحضير اللقاحات التي تمنع الإصابة بهذه الأمراض باستنبات البكتريا في المختبر و عزل سمومها التي تفرزها و يعطل مفعولها عن طريق تعريضها للحرارة أو المواد الكيميائية ، ويحضر لقاح مرض الخناق المعروف بالدفتيريا و الكزاز من سموم معطلة المفعول وبإمكان العلماء أن يحضروا لقاح عن طريق تغيير بعض البكتريا بتقنيات الهندسة الوراثية.[9]

ب) – بكتريا السالمونيلا :

و يمكن السيطرة على بعض الأمراض الناتجة عن البكتريا بطرق أخرى غير اللقاحات ، وقد ساهمت الطرق الحديثة لمعالجة مياه الصرف الصحي ، و حفظ الأطعمة و تطهير المياه وتنقيتها بدرجة كبيرة في التقليل من انتشار بعض الأمراض ، فقد أمكن مثلاً القضاء على حمى التيفوئيد التي تنتقل عن طريق المياه الملوثة في الدول المتقدمة ومن الطرق الأخرى المفيدة في السيطرة على الأمراض البكتيرية استخدام المضادات الحيوية .

تعتبر البكتريا العنقودية الذهبية المعروفة علمياً باسم aureusStaphylococcusوهي من نوعالمكورات و تظهر تحت المجهر على هيئة عناقيد العنب .

و تنمو العنقوديات في كل مكان في البيئة المحيطة بنا في الهواء و في الماء و في التربة وعلى أجسام الإنسان و الحيوان.

يوجد ضروب من العنقوديات غير ضار إلا أن البكتيريا الذهبية تعتبر مسؤولة عن نحو 25%من كل حالات التسمم الغذائي هذا الكائن الصغير يوجد عادة في الأنف والحلق ، و لكن في حالة تلوث منتج الطعام به عن طريق العطس أو السعال فمثلاً يمكن للبكتريا أن تنمو و تنتج سماً معوياً enterotoxicيستهدفخلايا الأمعاء بالتحديد ،وهذا السم بالذات هو الذي يسبب التسمم الغذائي أكثر من البكتيريا نفسها .

يوجد سم البكتريا العنقودية غالباً في اللحم و الدجاج و منتجات البيض و التونة و سلطة البطاطس و سلطة المكرونة و العجائن المحشوة بالكريمة.

النوع الثاني من أنواع البكتيريا هو نوع خطير يعرف ببكتيريا السالمونيلا Salmonella . وتتكاثر السالمونيلا في الماشية التي تم إعطاؤها مضادات حيوية في طعامها لكي تنمو بسرعة و تعد ثلاثة أرباع الدجاج في الولايات المتحدة الأمريكية مصابة بالسالمونيلا وداء السالمونيلا هو السبب الأول لوفيات التسمم الغذائي في الولايات المتحدة الأمريكية .

تتباين الأعراض ما بين آلام في البطن و الإسهال الشديد و الجفاف إلى ما يشبه حمى التيفوئيد و عادة تظهر الأعراض بعد 8–36 ساعة من تناول الطعام الملوث بهذه البكتيريا و تضعف السالمونيلا الجهاز المناعي و تضر بالكلى وبالجهاز الدوري . [9]

ج) – البكتريا العنقودية الذهبية :

و تأتي بكتريا الكلوستريديوم المعروفة علمياً باسم botulinum Clostridiumالتي عادة توجد فيالتربة على هيئة أبواغ (Spors) و هي تتسبب في نوع خطير من التسمم الغذائي حيث تؤثر على الجهاز العصبي المركزي ، كما هو الحال في البكتريا العنقودية الذهبية ، ليست البكتريا نفسها التي تسبب التسمم و لكن إنتاجها للسم (التوكسين) حيث يعوق السم الذي تنتجه انتقال الإشارات من الأعصاب إلى العضلات مما يؤدي إلى إصابة العضلات بالشلل الذي كثيراً ما يبدأ بالعضلات المسؤولة عن العينين و البلع و الكلام ثم يتقدم ليشمل عضلات الجذع و الأطراف .

تظهر الأعراض بعد 12–48ساعة من تناول الطعام الملوث .

يوجد هذا النوع من البكتريا عادة في الذرة و الباذنجان والأسبار أجس و الأسماك المدخنة والمملحة و الفاصوليا الخضراء و لحم الخنزير و التونة و السجق و فطر عيش الغراب والسبانخ و الأطعمة المعلبة.

د) – النوع الرابع من البكتريا المسببة للتسمم الغذائي تعرف بالعطيفة الصائمية علمياً باسم Campylobacter jejuni الذي عرف عنه أنه يصيب الأبقار و الإنسان كذلك هذا النوع لا تظهر أعراضه إلا بعد ما بين 5–8 أيام الناس الذين يتسممون بهذا النوع من البكتريا لا يعتقدون أنهم تسمموا بالغذاء، حيث إن الاعتقاد السائد هو ظهور التسمم الغذائي في أثناء ساعات من تناول الغذاء و لذلك لا يخطر ببالهم أنهم تعاطوا طعاماً قبل 3 او 5 أيام ثم تظهر أعراضه، وتشمل أعراض هذا النوع من البكتريا تقلصات في البطن و إسهالاً و حمى و نزول الدم في البراز ، وتوجد هذه البكتريا عادة في أمعاء الماشية و الديكة و الدجاج ولحم الخراف .

هـ) – أما النوع الخامس من البكتريا التي تتسبب في التسمم الغذائي فهي نوع يعرف علمياً باسم Clostridium perfringensمطثية حاطمة الذي يتحمل الحرارة بشكل كبير وعليه فإنها لا تتأثر بالطهي العادي، و تتكاثر هذه البكتريا بسرعة و تفرز مواداً سامة تتخلل الطعام وتقاوم الحرارة كذلك ، وهو أهم أعراض التسمم لهذا النوع من البكتريا غثيان بسيط و قيء يستمر لمدة يوم لكنه قد يمثل مشكلة خطيرة جداً لكبار السن ، وتعد اللحوم الملوثة و منتجاتها أكثر المصادر المعتادة لهذا النوع من التسمم الغذائي، و أنواع البكتريا السابق ذكرها لا توجد فقط في الغذاء بل توجد في بعض الأدوية المشيدة وتوجد بكثرة في الخلطات العشبية فقد وجدنا أكثر من ثلاثين خلطة عشبية ملوثة بالبكتريا العنقودية الذهبية و السالمونيلا و عليه يجب الحذر من استخدام الخلطات العشبية التي لم ينتجها مصنع يتبع المعايير العالمية لصناعة الدواء .[9].

2.5.1 –تلوث الماء كيميائيا:

تلوث الماء بالمواد الكيميائية يمكن أن يكون خطرا علي البيئة و على صحة الإنسانويمكن تلخيص أهم المواد الكيميائية التي تلوث المياه :[9]

أ) – مركبات حمضية أو قلوية:

تعمل كل من المركبات الحمضية أو القلوية على تغيير درجة الحموضة للماء و إن ارتفاع درجة حموضة المياه له تأثير سلبي على صحة الإنسان كما يؤدي إلى تكون الصدأ في الأنابيب و تآكلها ، أما التلوث بالقلويات يؤدي إلى تكون الأملاح مثل كربونات و بكربونات و هيدروكسيدات والكلوريدات ، وتسبب كربونات و بكربونات الكالسيوم و المغنيسيوم عسر الماء كما أن مركبات الكلوريدات و السلفات تسبب ملوحة الماء.[9]

بـ) – مركبات النثرات و الفوسفات:

تسبب هذه المركبات ظاهرة اخضرار الماءوتتكون الأعشاب الخضراء من الطحالب و هي من عناصر الكربون و النتروجين و الفسفور ، ومن الجدير بالذكر أن النثرات تتحد مع الهيموجلوبين و تمنع اتحاد الأوكسجين معه مما يسبب الاختناق.

جـ) – المعادن الثقيلة:

أكثر المعادن الثقيلة انتشارا في مياه المجاري الرصاص و الزئبق ، ويسبب تسرب الرصاص إلى أنابيب المياه إلى تلف الدماغ و خاصة للأطفال و يوجد الزئبق في الماء على هيئة كبريتيد الزئبق و هو غير قابل للذوبان و يتواجد علي شكل عضوي مثل فينول و مثيل و أخطرها هو مثيل الزئبق الذي يسبب شلل الجهاز العصبي و العمى ، أما في الأسماك فإن مثيل الزئبق يتراكم داخلها بتركيزات عالية نتيجة التلوث وينتقل من الأسماك إلى الإنسان.[9]

د) – الحديد و المغنيسيوم:

يسبب الحديد و المغنيسيوم تغير لون الماء إلي أشبه بالصدأ و لا يسبب ضررا إلا إذا كان بكمية كبيرة و أكثر وجودهما في المياه الجوفية .[9]

هـ) – مركبات عضوية:

كثير من المركبات العضوية تسبب تلوث الماء و أشهرها التلوث بالبترول و مشتقاته والمبيدات الحشرية و المبيدات الفطرية و غيرها من الكيماويات الصناعية.[9]

و.) – الهالوجينات :

يستخدم الكلور و الفلور لتعقيم المياه من الميكروبات الضارة و لكن عند وجود مواد عضوية أو هيدروكربونات في المياه، فإنها تتفاعل مع الكلور مكونة مركبات هيدروكربونية كلورية متسرطنه .[9]

يـ) – المواد المشعة:

مثل الراديوم الذي يسبب السرطان وخاصة سرطان العظام. [9]

6.1 طرق معالجة تلوث المياه :

معالجة النفايات الصناعية السائلة، نظًار لعدم تجانس تركيبها، ستؤدي دائًما إلى تصميم سلسلةمعالجة تضمن القضاء على الملوثات المختلفة في مراحل متتالية. تتمثل الخطوة الأولى في القضاء علىالملوثات غير القابلة للذوبان عن طريق المعالجة المسبقة (الغربلة، إزالة الحصى، إزالة الزيت، وما إلىذلك) أو المعالجة الفيزيائية أو الفيزيائية الكيميائية التي تضمن الفصل بين السائل و الصلب. تنقسم تقنيات مكافحة التلوث الأكثر استخداًما في المرحلة الثانية في صناعات النسيج إلى ثلاثفئات ،تصنف كالتالي:[10]

1.6.1الطرق الكيميائية :

وتشمل استخدام:

- الأكسدة الكيميائية(بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 والكلورين Cl_2 والأوزونO_3)
- راتنج التبادل الأيوني
- طريقة التعقيد[10]

2.6.1 الطرق الفيزيائية :

تشمل هذه الطرق عدة أنواع وهي:

✓ **الامتزاز:Adsorption** فقد أكتسب أهمية كبيرة وهذا يعزى إلى فعاليته العالية في إزالة الملوثات وكلفته الاقتصادية الواطئة، ويتأثر الامتزاز بالكثير من الخواص الفيزيائية والكيميائية.

✓**الترسيبSedimentation** : تستعمل لفصل المواد الصلبة عن محاليلها السائلة، وفي هذه الحالة غالبا ما يتم المزج بين الطرق الكيميائية والبيولوجية لمعالجة محاليل الأصباغ، لإنتاج جزيئات حاويةعلى الصبغة، ومن عيوب هذه الطريقة هو إنتاج الطين بكميات عالية.

✓**التعويم: Flotation** التقنية المستعملة لفصل الرغوة، ويتم ذلك عن طريق إضافة سطح أيوني فعال شحنته معاكسة لشحنة الأيون المراد فصله من المحلول عن طريق مجرى سلس من فقاعات الغاز.

✓**التخثر :Coagulation** يحدث بسبب تأثير كهربائي على سطح القطب أو عن طريق تغير الدالة الحامضية أو إضافة مخثر.

✓**الفصل الغشائي :Membrane Filtration** فعال في إزالة الملوثات من المياه الملوثة وتنتج سوائل عالية الجودة عند استعمالها للمعالجة[10]

3.6.1 الطرق البيولوجية:

المعالجة البيولوجية هي تحطيم المواد العضوية بواسطة الكائنات الدقيقة تحت الظروف الهوائية أو اللاهوائية و يمكن دمجهما معاً، وقد ثبت أن البكتيريا والخمائر قادرة على إزالة الألوان من محاليل الأصباغالنسيجية، وكذلك وجد أيضا أنواعا قليلة من الطحالب تستطيع تحطيم أصباغ الآزو والاستفادة منها كمصدر وحيد للكربون، وبالنسبة إلى الفطريات وخصوصا فطر الأبيض، وجد أنه قادر على إزالة أصباغ الآزو، لذلك أصبحت معالجة الأصباغ بالفطريات بديلا اقتصاديا ومن التقنيات المعالجة حاليا ، ومع ذلك فإن العديد من هذه التقنيات غالية عند تطبيقها على النفايات السائلة عالية التدفقلذلك، فإن يبدو أن تقنية الامتزاز مناسبة لهذه الصناعة نظرا لفعاليتها ثبت في القضاء على الملوثات العضوية وأيضا لبساطته.[10]

الفصل الثاني: الفحم المنشط

تمهيد:

يعود اكتشاف عنصر الكربون إلى زمن بعيد يعود إلى ما قبل التاريخ ويرجع أصل كلمة كربون إلى اللغة اللاتينية وتعني الفحم ، يعرف الكربون بسيد العناصر الكيميائية إذ أنه قاعدة الحياة وهو عنصر أساسي في معظم المركبات والجزيئات العضوية يعتبر الكربون من أحد العناصر التي احدثت ثورة في عالم الصناعة والعلوم، و أول تطبيقاته الصناعية كانت مع القصب السكري في نهاية القرن 18، حيث أنه يمتاز بقدرة عالية على الامتزاز و يستعمل في المجال الصناعي، خاصة لإزالة اللون عن السوائل السكرية ، و في إنجلترا منذ 1794 استعمل في الحرب العالمية الأولى كقناع ضد الغازات السامة.

تطورت استعمالات الكربون المنشط في عملية الامتزاز تاريخيا على النحو التالي:

إزالة الكلور.....منذ 1936.

إزالة الذوق والرائحة.....منذ 1955.

إزالة المواد العضوية المنحلة.....منذ 1970

الترشيح البيولوجي.....منذ 1976.

1.2 تعريف الكربون النشط :

يُعرِّف المجلس الأوروبي لاتحادات الصناعة الكيميائية (C.E.F.I.C) الكربون المنشط بأنه منتجات كربونية ذات بنية مسامية ذات سطح تلامس داخلي كبير جدًا.

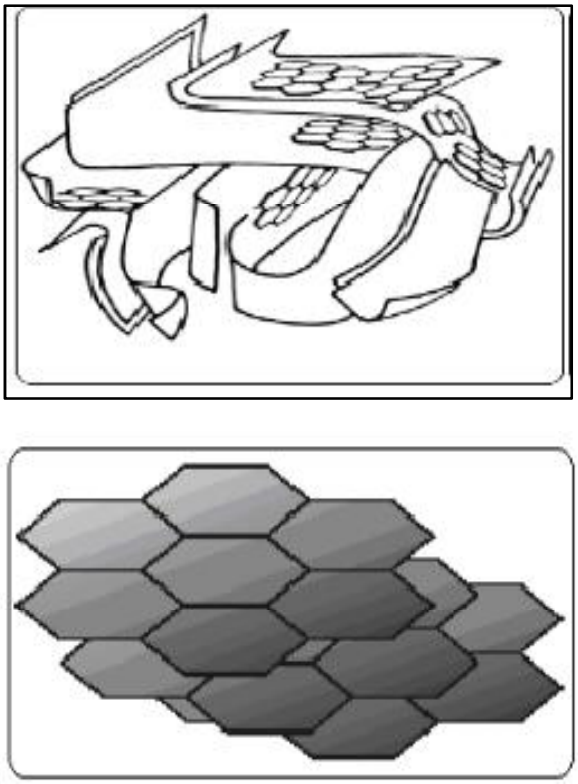
هذه المواد قادرة على امتصاص مجموعة متنوعة من المواد على سطحها الداخلي ، لذلك يطلق عليها اسم الممتازات.

الكربون المنشط بمعناه الأوسع هو مصطلح يشمل مجموعة واسعة من المواد الكربونية غير المتبلورة التي تظهر مسامية عالية جدًا ومساحة كبيرة ممتدة بين الجسيمات، هذه الصفات تعطي الكربون المنشط قوة امتصاص كبيرة، تُستخدم هذه العملية الفيزيائية والكيميائية في أنظمة المياه لإصلاح المواد التي يصعب إزالتها بالمعالجة التقليدية وللتخلص من المواد الدبالية (المسؤولة عن اللون) ، والأذواق ، والروائح ، والفينولات ، والكريسول ،

وكذلك العديد من المواد السامة غير قابلة للتحلل ، و المركبات المختارة هي الممتازات ، والكربون المنشط هو المادة الماصة[11]

2.2 بنية الكربون المنشط :

إن الكربون المنشط يقدم بنية غير متبلورة مع بنية مجهرية مسامية، تحتوي على وحدات هيكلية أساسية قريبة من وحدات الجرافيت النقي في الواقع، يتكون التركيب البلوري لهذه الأخيرة من مجموعة من طبقات مستوية من ذرات الكربون، مماثلة لحلقات عطرية.[11]



الشكل 1.2: البنية المجهرية للكربون .[13]

1.2.2 نسيج الكربون النشط :

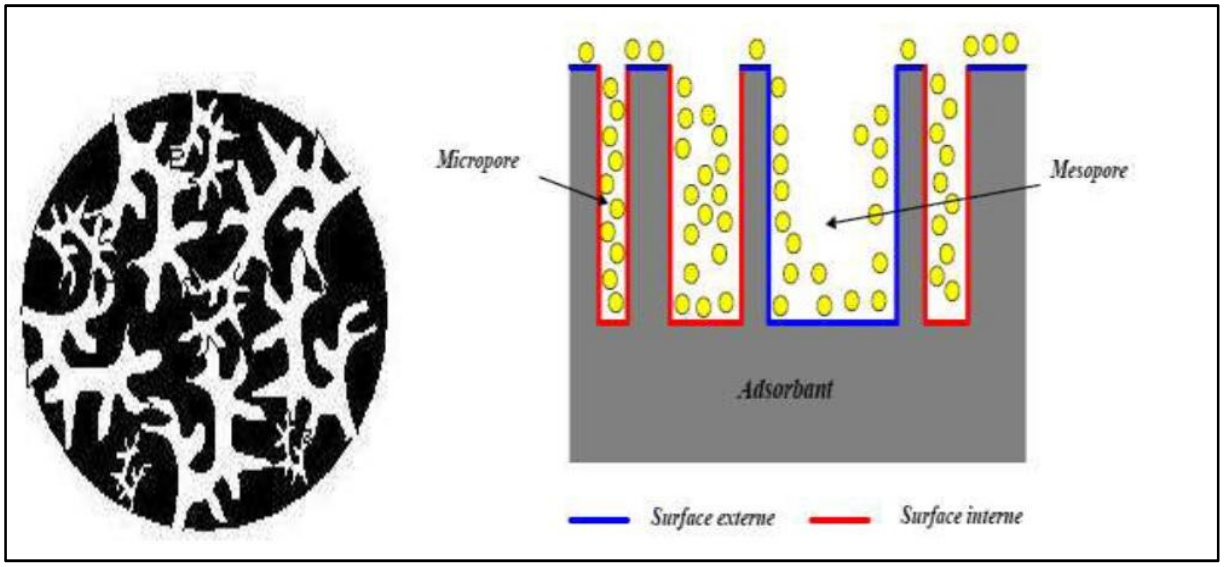
النسيج البلوري للكربون النشط يعرف بأنه الشكل الهندسي الذي يتكون من ترتيب الدقائق المجهرية والمسامات في حبة الكربون النشط ، ويتميز هذا عمومًا بمعلمتين رئيسيتين: المسامية والسطح المحدد الذي يعتمد بشكل مباشر على حجم المسام.[12]

• **السطح النوعي** : هو سطح لكل وحدة من الكتلة، يعبر عنه عمومًا ب m^2/g،ويمثل المنطقة المتاحة لامتزاز طبقة أحادية من الجزيئات.

بالنسبة للكربون المنشط، تتراوح هذه المنطقة المحددة بين 500 و2500 m^2/g .

يتم تحديد السطح النوعي بتطبيق نظرية Brunauer و Emmett و Teller والمعروفة باسم طريقةbtmمن القياسات التي تم إجراؤها بواسطة الامتزاز للنيتروجين عند K.[14]

• **المسامية** :تمثل جزء الفراغ الموجود في الكربون النشط والذي يمكن أن يصل إلى 80% وتعتمد على أبعاد المسامات وتوزيعها .[15].



الشكل 2.2 : رسم تخطيطي يمثل السطح الداخلي والخارجي لحبةالكربون النشط وبنيته المسامية .[13]

وفقًا لتعريف IUPAC يتم تقسيم المسامية إلى ثلاثة مجالات :

الجدول1.2 : تصنيف أبعاد المسام للكربون النشط [16]

	متوسط القطر A°	القطر الاعظمي A°	الحجم (mg/l)	السطح النوعي (m^2/g)
ماكرو مسام Macropores	> 500−1000	20000	2، 0.5	2 ، 0.5
ميزو مسام Mesopores	500 −1000 18−20	1000	0.1، 0.02	75.25 (5%)
ميكرو مسام Micropores	<18−20	20	0.5، 0.15	1425.475 (95%)

3.2 تحضير الكربون النشط :

الكربون النشط يحضر انطلاقا من عدد كبير من المواد النباتية أو الحيوانية أو المعدنية الأصل، والتي تكون غنية بمادة الكربون وذلك مثل :الخشب، وقشور جوز الهند، ومعادن الكربون، وكسب الزيتون (Grignond'olive)، ومارك القهوة .....(Marc café) وغيرها . و يمر تحضير الكربون المنشط عموما بمرحلتين هي:

- التفحيم (Carbonisation) .
- التنشيط (Activation) . [17]

1.3.2 التفحيم :

الحل الحراري أو التفحيم الحراري للمادة العضوية تحت جو هامد بحرارة تتراوح بين

400−1000 م°دون وجود ذرات (الأكسجين والهيدروجين) ، وذلك من أجل الحصول على مادة كربونية قوية.

ذرات الكربون تبقى متجمعة على شكل أوراق عطرية و تمتلك بنية مستوية وتكون هذه الأوراق مرتبة بشكل غير منتظم، وتحصر هذه الأوراق فيما بينها فجوات، هذهالفجوات تدل على نشأة المسامات الأولى للمادة الكربونية.

إذا التفحيم يطور المادة الكربونية و ذلك من خلال:

- إثراء المادة بالكربون.
- توسع المسامات الداخلية، كنتيجة لفقدان المركبات المتبخرة داخل المسامات.
- تشكيل تجمع من مادة غنية بالكربون و في هذه المرحلة تتكون مادة صلبة.

– ميل المادة إلى تكوين الغرافيت، وهذا برفع درجة الحرارة أكثر من 1000 م° ، وبالتالي يتم غلق المسامات الأولية المتشكلة .[17]

2.3.2 التنشيط :

الهدف من هذه المرحلة زيادة حجم المسامات و توسيعها، كما أن طبيعة المادة الأولية المستخدمة أثناء التفحيم تأثر على بنية وسعة المسامات.

التنشيط يزيل البنية الكربونية المنظمة عل شكل أوراق عطرية، وهناك طريقتان للتنشيط:

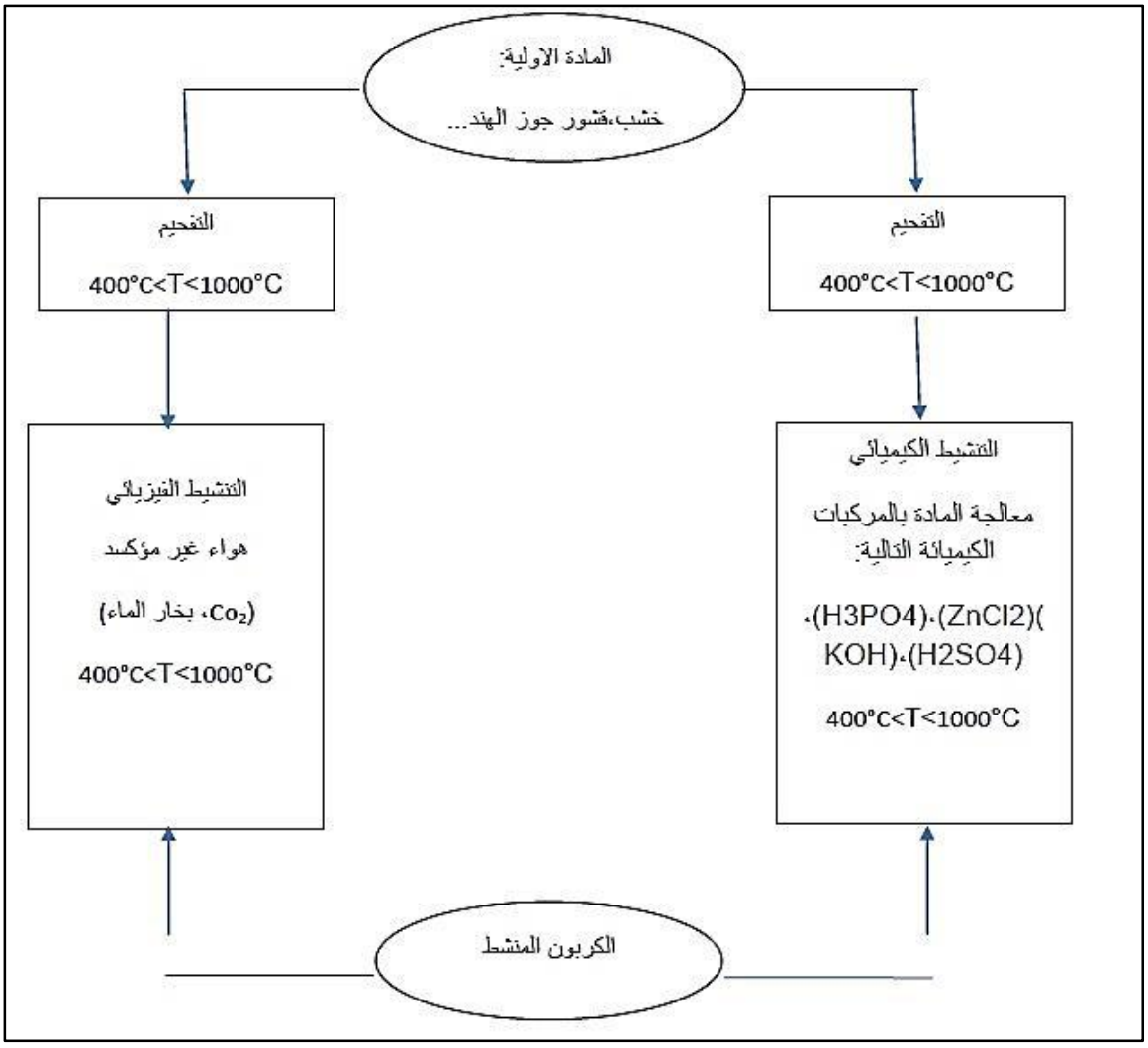
1. التنشيط الفيزيائي(Activation physique).
2. التنشيط الكيميائي. (Activation chimique) [17]

3.3.2 التنشيط الفيزيائي :

التنشيط الفيزيائي يرتكز على الأكسدة في درجات حرارة مرتفعة 10000 – 7500 (م)° وبوجود أكاسد غازية، والغاز المستعمل في هذه المرحلة " الهواء، وبخار الماء، وثاني أكسيد الكربون" على شكل خليط، و مستوى درجة الحرارة يلعب دورا كبيرا في عملية التنشيط وتحديد تجانس وتوزيع المسامات.[17]

4.3.2 التنشيط الكيميائي :

التنشيط الكيميائي يتم بغسل المادة المفحمة، وهي المرحلة التي تعتبر شرطا لإتمام الأكسدة باستعمال: حمض الفوسفوريك (H_3PO_4) أو كلور الزنك ($ZnCl_2$) ،أو هيدروكسيد البوتاسيوم(KOH) ،أو حمض الكبريتيك (H_2SO_4) ،و نعرض المادة لدرجة حرارة منخفضة مقارنة بالتنشيط الفيزيائي من أجل إعادة تنظيم بنية المادة الكربونية المنشطة .وبعد التفاعلات تغسل المادة الكربونية المنشطة بالماء المقطر جيد الإزالة كل أثر للمواد الكيميائية المتبقية. المعالجة الكربونية بهذه الشروط تحسن من زيادة البنية المسامية.[17]



الشكل 3.2 المخطط العام لتحضير الكربون المنشط.[17]

4.2 استخدامات الكربون المنشط :

ربما تكون أولى التطبيقات الصناعية لاستخدام الكربون المنشط في عام (1794) في بريطانيا،عندما استخدم في قصر السكر وإزالة الألوان منه ثم تلا ذلك استخدامه للوقاية من الغازات السامة التي استخدمها الألمان في الحرب العالمية الأولى .

ثم دعت الحاجة إلى توفر مواد ذات صفات امتزازيه عالية دفعت إلى استخدام الكربون المنشط في تطبيقات واسعة ومتنوعة، فقد أدى دورا كبيرا في الصناعة كما في السيطرة على التلوث و في التحفيز .

و قد اتسع مجال استخدام الكربون المنشط بسبب مواصفات الامتزازية العالية فضلاً عن إمكانية استعادة فعالية الكميات الكبيرة منه المتخلفة في العمليات الصناعية المتنوعة الامر الذي أعطى دعماً اقتصادياً لاستخدامه.

وغالباً ما تعتمد طريقة الاستعادة على طبيعة المادة الممتزة على سطح الكربون المنشط . وتكون عملية إعادة التنشيط إما باستخدام الحرارة أو المحاليل القلوية أو الحامضية أو باستخدام مذيبات مختلفة. [18]

و لا يقتصر استخدام الكربون المنشط على جانب محدود في الصناعة او في الحياة اليومية بل يتسع ليشمل مجالات عديدة، ومن هذه الاستخدامات هو استخدامه في:

- **امتزازت الغازات و الأبخرة :**

يستخدم الكاربون المنشط في تنقية الهواء من الغازات وإزالة الروائح من مياه الشرب وفي إعادة تنشيط مكونات الرائحة المرغوبة بصورة انتقائية في صناعة مسحوق القهوة.

و كذلك يستخدم في السيطرة على تلوث الهواء وذلك بامتزاز غازات اكاسيد الكبريت و النيتروجين من الغازات والكاربون و في ازالة غاز NO_2 من غازات الاحتراق ، وغاز H_2S من الغازات الطبيعية .

و يستخدم أيضا في إزالة الروائح غير المرغوبة في أجهزة التبريد وفي إزالة الكميات الصغيرة من الملوثات ذات النشاط الإشعاعي المستخدمة في المفاعلات النووية فضلاً عن تطبيقات أخرى كثيرة .[18]

- **إزالة الألوان وتنقية السوائل:**

و من الأمثلة على ذلك هو إزالة اللون من محاليل السكر و ازالة ايونات الفلزات الثقيلة من مياه الصرف الصحية وكذلك امتزاز الأصباغ و الملوثات العضوية الذائبة في مياه الصرف الصحي و إزالة المبيدات السامة في عملية معالجة مياه الشرب فضلاً عن ازالة الكلور امين من المحاليل المائية وتطبيقات أخرى لا مجال لحصرها هنا .[18].

- **استخدامه كساند للحفازات:**

إن السبب الرئيسي في استخدام الكربون المنشط في هذا المجال ناتج عن الصفات الكيمياوية والميكانيكية الممتازة التي تتوفر فيه مثل الخمول تجاه الكيمياويات ومقاومته للتآكل والتلف وصلابته العالية بالإضافة إلى قدرته على تحمل الضغط العالي ومساميته العالية التي تزيد من قابلية امتزازه للمواد وتحوي الادبيات على تطبيقات كثيرة للكربون المنشط في هذا المجال.[18]

- **استخداماته الطبية :**

ويستعمل الكربون المنشط للأغراض الطبية أيضا إذ يستخدم في الطب الباطني لامتزاز الغازات والسموم و الأشياء الخطرة وفي امتزاز الروائح من الجروح والتقرحات ويستخدم كذلك لإزالة المعادن الثقيلة الممتزة حيوياً بوساطة الكربون المنشط الحبيبي المعامل ببعض الاغشية البيولوجية عن طريق امتزاز ايزوثيرمي .

و يعتمد هذا الامتزاز على تركيز ايون الفلز ويستعمل أيضا في معالجة سرطان المعدة وذلك بتحميله بمادة Methortexate وحقنه بالاستعانة بالناظور Endoscopic. [18]

5.2 أنواع الكربون المنشط :

يتواجد الكربون المنشط بعدة أشكال وذلك حسب مجالات تطبيقاته، يعتمد التصنيف بشكل عام على ،حجم وشكل جزيئات الفحم .في الحالة الأكثر شيوعا، يمكن أن يكون على شكل مسحوق أو حبيبي .[19]

•**الكربون المنشط المسحوق:** يكون على شكل جسيمات دقيقة ذات حجم أقل من 100 ميكرومتر مع متوسط قطر يتراوح بين 15 و 25 ميكرومتر .

يملك سطح خارجي كبير وعمق انتشار ضحل، وسرعة الامتزاز سريع جدًا .

يستخدم بشكل أفضل لمعالجة السوائل من الملوثات العضوية المسؤولة عن اللون، الذوق و الرائحة من السلبيات، من الصعب التعامل معه واستعادته مما يطرح مشاكل عند التجديد.

•**الكربون المنشط الحبيبي :**

عبارة عن جزيئات ذات أشكال غير منتظمة من مجموعة أحجام تتراوح من0.2 مم إلى5 مم يتميز بسطح داخلي كبير وسطح خارجي صغير نسبيًا .[16–20]

نتيجة لذلك تكتسب ظاهرة الانتشار داخل المسام أهمية كبيرة في عمليات الامتزاز .

يفضل استخدامه لامتزاز الغازات والأبخرة السامة ، كما يستخدم عادة لمعالجة المياه.

الشكل**4.2** :a الكربون المنشط الحبيبي b الكربون المنشط المسحوق[13]

الفصل الثالث : الامتزاز

تمهيد:

اكتشفت ظاهرة الامتزاز في النصف الثاني من القرن الثامن عشر عندما لاحظ العالم السويدي شيلي في عام 1773والعالم الفرنسي فونتانا(Fontana) عام 1777 امتزاز الفحم للغازات كما قام العالم الروسي فوتيس (Fotis) في عام 1875 بملاحظة امتزاز الفحم للمواد العضوية في المحاليل المائية.

الامتزاز هو ظاهرة تجمع مادة بشكل جزيئات أو ذرات أو ايونات على سطح مادة اخرى. والامثلة على الامتزاز كثيرة نذكر منها امتزاز الهيدروجين على بعض الفلزات كالنيكل والحديد ، وتسمى المادة التي تعاني الامتزاز على سطح بالممتزةAdsorbat ، كما يسمى السطح الذي يتم عليه الامتزاز بالماز، يعتبر لامتزاز جزء لا يتجزأ من مجموعة واسعة من العمليات الفيزيائية والبيولوجية والكيميائية، وقد لعبت هذه العملية دورا رئيسيا في تنقية المياه من الشوائب المنحلة المختلفة، و حاليا يجري التركيز على عملية الامتزاز لفعاليتها واقتصادتيها في معالجة مياه الصرف الصحي والصناعي وتحسين نوعية المياه الطبيعية.

خلال عملية الامتزاز تنتشر الجزيئات أو الذرات أو الأيونات الموجودة في التيارات الغازية أو السائلة خلال سطح المادة المازة وترتبط بهذا السطح بفضل قوى فاندر فالس و/أو قوى التشتت التي تنشأ نتيجة الاستقطاب أو التفاعلات غير المنعكسة.

1.3 تعريف الامتزاز:

الامتزاز هو ظاهرة فيزيائية كيميائية لانتقال المادة من سائل إلى سطح صلب ، تسمى المادة التي ترتبط بالممتاز (adsorbate) ، وتسمى المادة الصلبة التي هي مقر الامتزاز مادة الامتصاص ، و تنشأ هذه الظاهرة العفوية من وجود قوى غير معوضه على سطح المادة الماصة ، و ينتج بشكل خاص عن طريق تعديل التركيز عند واجهة مرحلتين غير قابلين للامتزاج (غاز / صلب أو سائل / صلب) .

هو أحد الوسائل المتاحة لمعالج المياه لإزالة المواد العضوية الذائبة غير القابلة للتحلل ، والمستخرجة من المرحلة السائلة أو الغازية التي يتم غمرها فيها ، وكذلك التخلص من المعادن الثقيلة التي قد تذوب في الماء . [21]

2.3أنواع الامتزاز :

يصنف الامتزاز بالاعتماد على نوع و طبيعة القوى التي تربط جزيئات أو بذرات المادة الممتزة بالسطح الماز وتتحدد هذه القوى حسب طبيعة المادة المازة فضلا عن طبيعة السطح الماز من حيث نشاطه الالكتروني، وعليه يمكن أن يصنف الامتزاز إلى نوعين.[22]

1.2.3الامتزاز الفيزيائي :

ويعرف بامتزاز فاندرفالز (Adsorption Waals Vander) ويكتب للاختصار (Physisorption)وهو عبارة عن قوى تجاذب فيزيائية بين السطح الماز والجزيئات الممتزة على السطح ، وأن عملية الامتزاز الفيزيائي تشبه الى حد كبير عملية التكثيف

(Condensation process)والتي قد تسبب بتكوين طبقات متعددة من المادة الممتزة على سطح المادة المازة وأن كمية الطاقة المتحررة نتيجة للامتزاز الفيزيائي تكون مقاربة لإنطالبي التكثيف وهي بحدود أقل من 40(كيلو جول /مول) .

وإن طاقة تنشيط الامتزاز الفيزيائي ليست ذات فائدة وتكون للذرة أو الجزيئة الممتزة على السطح قدرة على الحركة ضمن مساحة محدودة على السطح فلا يكون هذا الامتزاز موقعيا.[22]

2.2.3الامتزاز الكيميائي :

ويدعى للاختصار (Chemisorption)وهو عبارة عن قوى ذات طبيعة كيميائية بين الذرات أو الجزيئات الممتزة والسطح الماز .

هذا النوع من الامتزاز يحدث في ظروف معينة على سطح معين وقد لا يحدث على سطح آخر عند توفر الظروف نفسها أو على السطح نفسه عند تغير الظروف المناسبة أي أنه يمتاز بالخصوصية (Specificity)ويكون هذا النوع من الامتزاز مصحوباً بتغيرات حرارية أعلى بكثير من الامتزاز الفيزيائي إذ تكون كمية الطاقة المتحررة نتيجة للامتزاز الكيميائي أكثر من (100كيلو جول / مول) ، كذلك يكون هذا الامتزاز موقعيا أي لا تمتلك الجزيئة قابلية على الحركة من مكان امتزازها.

وهو غير عكسي ويكون محدداً بطبقة إمتزاز أحادية وهنا لابد أن نشير إلى أن الإمتزاز الفيزيائي يميل إلى الحدوث في درجات حرارة تقرب أو تقل عن درجات غليان المادة الممتزة عند الظروف المناسبة، أما الإمتزاز الكيميائي فيحدث في درجات حرارة تزيد عن درجة غليان المادة الممتزة وتؤثر درجة الحرارة تأثيراً مهماً في حدوث الإمتزاز فقد يحدث إمتزاز فيزيائي في درجة حرارة واطئة ويتحول إلى إمتزاز كيميائي عند درجات الحرارة العالية كما في حالة إمتزاز غاز الهيدروجين على سطح فلز النيكل.[23]

3.3 آلية الامتزاز :

قبل عملية الامتزاز، يمر المذاب المادة الممتزة عبر عدة مراحل، ويوضح (الشكل II.2) المادة لمازة مع المناطق المختلفة التي من المحتمل أن ترتبط فيها الجزيئات العضوية أو غير العضوية مع المادة الصلبة.[24]

يمكن تلخيص آلية الامتزاز في الخطوات الأربعة التالية :

1.3.3 الخطوة الأولى :

انتشار المادة الممتزة من الطور السائل الخارجي إلى المنطقة القريبة من سطح المادة المازة (مرحلة سريعة جدا) .

2.3.3الخطوة الثانية :

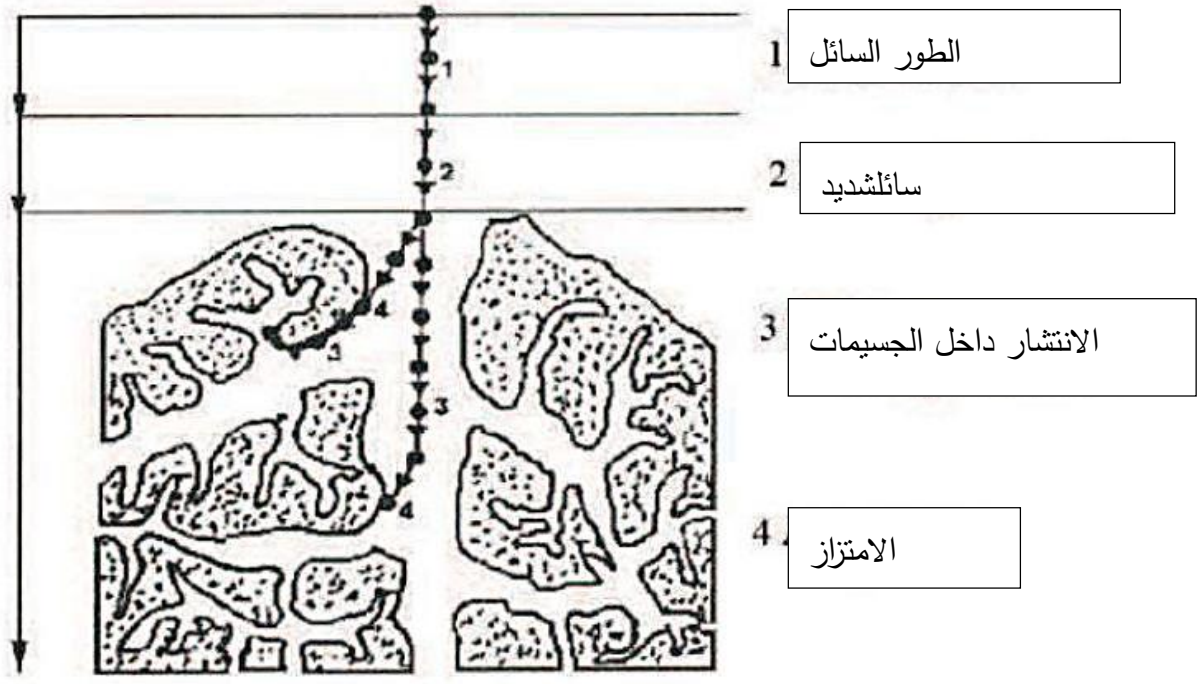
انتشار خارجي للحبيبات من المواد أي انتقال المادة الممتزة من خلال غشاء سائل نحو سطح المادة المازة (مرحلة سريعة).

3.3.3الخطوة الثالثة :

انتقال داخلي للحبيبات من المواد أي انتقال المادة داخل البنية المسامية للسطح الخارجي للحبيبات نحو المواقع النشطة(مرحلة بطيئة..) .

4.3.3الخطوة الرابعة :

ظاهرة الامتزاز في اتصال مع المواقع النشطة (مرحلة سريعة جدا.).[25-24]



الشكل 1.3: يمثل مناطق تواجد المذاب عند امتزازه على السطح الصلب.[24]

4.3 العوامل المؤثرة على ظاهرة الإمتزاز :

ظاهرة الإمتزاز تتأثر بالعديد من العوامل.[23]

1.4.3تأثير درجة الحرارة :

إن معظم عمليات الإمتزاز تكون باعثة للحرارة (Exothermic) ولهذا فإن كمية المادة الممتزة تتناقص بزيادة درجة الحرارة عند حالة إتزان معينة وأن إرتفاع درجة الحرارة يعمل على زيادة طاقة الجزيئة الممتزة مما يساعد على إنفصالها من السطح الماز وعودتها إلى داخل المحلول. أما عملية الإمتزاز المصحوبة بعملية إمتصاص أو إنتشار داخل المسامات فإنها تكون ماصة للحرارة (Endothermic) ، ومن ثم فإن زيادة الطاقةالحركية للجزيئات الممتزة تؤدي إلى زيادة قابليتها على دخول مسامات الطور الصلب وتزيد من سرعة إنتشارها فيه لذلك تزداد كمية المادة الممتزة بزيادة درجة الحرارة كما في حالة إمتزازالهيدروكاربونات (ذات جزيئات محتوية على ست إلى تسع ذرات كاربون) على سطح الكاربون المنشط .

2.4.3تأثير الدالة الحامضية :

يختلف تأثير الدالة الحامضية في سعة الامتزاز باختلاف السطوح المازة وطبيعة المادة الممتزة حيثإن تغيرات الدالة الحامضية التي تؤدي إلى زيادة ذوبانية المادة الممتزة في المحلول تقلل من كمية الامتزاز بالعكس من التغيرات التي تؤدي إلى تقليل ذوبانية الجزيئات الممتزة . كما أنه في حالة السطوح الحاوية على مواقع مستقطبة أو مشحونة فإن كمية الامتزاز تزداد إذا إكتسب السطح شحنة مخالفة لشحنة الدقائق الممتزة من خلال تأثير الحامضية وبالعكس تقل كمية الامتزاز إذا اكتسب السطح أو الدقائق الممتزة شحنة متشابهة.

3.4.3 طبيعة السطح الماز :

يتأثر الامتزاز بطبيعة السطح الماز ووجود مجاميع قطبية على السطح كما يتأثر بالمساحة السطحية وحجم المسامات وتوزيعها على السطح من حيث طبيعة الانتظام أو التجانس

وعدمه وقد أثبتت دراسات كثيرة أن السطوح المسامية توفر مساحة سطحية أكبر للامتزاز مقارنة بالسطوح غير المسامية وهذا يعتمد على حجم الجزيئة الممتزة وأشكال المسامات ومقاساتها .

4.4.3 طبيعة المادة الممتزة :

يتأثر التداخل بين السطح الماز والدقائق الممتزة بطبيعة المادة الممتزة من حيث الشكل والحجم والاستقطابية ووجود مجاميع فعالة والوزن الجزيئي والذوبانية ويؤدي الاختلاف في هذا التداخل بين السطح والدقائق الممتزة إلى الامتزاز الانتقائي لإحدى مكونات المحلول دون الآخر. وقد تناولت بحوث عدة دراسة أثر هذه العوامل في عملية الامتزاز، فوجد أن التركيب الفراغي للجسيمات الممتزة يلعب دوراً كبيراً في توجيه الجزيئة نحو السطح وقد أوضحت الدراسات أن الحامض الاميني من نوع (Cis)أكثر امتزازاً من نوع (Trans) ويعود السبب فيذلك إلى حركة الجزيئة من نوع (Cis) على السطح وتوجيهها بشكل عمودي في حين يكون توجيه الجزيئة من نوع(Trans)بشكل موازٍ للسطحوقد أوضحت بعض الدراسات إلى أن كمية امتزاز المركبات الأروماتية أكبر من كمية امتزاز نظيراتها الأليفاتية .

وأن تعدد الحلقات الاروماتية يعمل على رفع كفاءة إمتزازها الذي يعزى إلى حالة الرنين لألكترونات (π) للحلقة الاروماتية .

5.4.3 تأثير المذيب :

يؤثر المذيب في سلوك عملية الامتزاز من خلال تداخله مع المذاب في المحلول وكلما كانت المادة قليلةالذوبان في المذيب تزداد قوة إمتزازها على سطح المادة المازة ويتداخل المذيب مع السطح الماز ويعتمد التداخلعلى التركيب الكيميائي لكليهما، ويتداخل المذيب أيضاًمع المادة المذابة في الطبقة الممتزة على السطح الماز.

وهناك قاعدة عامة ومعروفة تتحكم في كثير من أنظمة الامتزاز من المحلول تنص على أن(المادة القطبية المازة تمتز بالتفضيل المكون الأكثر قطبية لمحلول غير قطبي) .

6.4.4 تأثير التركيز :

بصورة عامة تزداد كمية المادة الممتزة من المحلول بزيادة تركيزها. وفي بعض الحالات تتوقف عملية الامتزاز عندما تتكون طبقة واحدة من المادة الممتزة على السطح إلا أنه قد يستمر في حالات أخرى ليكون عدة طبقات من المادة الممتزة على سطح المادة المازة وعندها تكون كمية المادة الممتزة أكبر من الإمتزاز أحادي الطبقة إن الشكل الذي يوضح العلاقة بين كمية المادة الممتزة وتركيز الإتزان يسمى آيزوثيرمالإمتزاز ومن شكل الآيزوثيرم نستطيع التنبؤ بعلاقة كمية الإمتزاز مع تركيز المادة الممتزة في المحلول.

5.3 أهم المواد المازة :

1.5.3 الأطيان The Clays:

الأطيان هي من المواد والمعادن واسعة الانتشار و التي استعملت من قبل الإنسان منذ القدم حيث تم تصنيف الأطيان إلى ثلاث أصناف هي:

- الأطيان المتبقية Residual Clays
- الأطيان المتغيرة Alteration Clays
- الأطيان المنتقلة Transported Clays

و قد توصل العالم lowenstein في بداية القرن العشرين إلى فرضية تنص على أن "المادة الطينية تتكون من حبيبات صغيره جداً تعود إلى عدد محدد من المعادن المتبلورة " تعد المعادن الطينية من أكثر المعادن شيوعاً و قد تتكون المادة الطينية من معدن واحد أو قد تحتوي على كميات متفاوتة من المعادن غير الطينية مثل الكوارتز و غيرها من المعادن.

كما إن الكثير من الأطيان تحتوي على مواد عضوية و أملاح قابلة للذوبان في الماء و بهذا فان المعادن الطينية المتبلورة تعد المكونات الأساسية للمواد الطينية،أي إن مكوناتها هي التي تحدد بشكل كبير خواص المواد الطينية، كما إن الكثير من المواد الطينية تمتلك تراكيب كيميائية متشابهة لكنها تختلف في التركيب البلوري و يكشف عنها من خلال حيود الأشعة السينية كأفضل طريقة تشخيصية.[18]

2.5.3 الزيوليت Zeolite:

نوع من أحجار سيليكات الألومنيوم، وهي مجموعة من المركبات المتكونة أساسا من السيليكات و الألومينات المميهة، المعادن القلوية و المعادن الأرض القلوية، و هي أجسام صلبة تتواجد على شكل مسحوق أبيض ويمكن أن يتغير اللون إذا استبدل الايون الموجب بأحد العناصر الانتقالية عالية المسامية، وتستخدم كثيرا في عمليات الادمصاص الكيميائية , ويرجع تلك التسمية إلى العالم الجيولوجي السويدي أكسل فريدريك كرون ستيد عام 1756عند ملاحظته عند إعادة تسخين مادة ستلبت المعدنية انبعاث كمية كبيرة من بخار الماء كانت مدمصة به، وقام العلماء حتى عام2008 بدراسة 175 نوع من أنواع الزيوليت، منها نحو40 توجد طبيعيا، والزيوليت عالي المسامية قادر على الاحتفاظ بالأيونات الموجبة مثل Ca^{+2}وK^{+} وNa^{+} و Mg^{+2} وغيرها. وتدمص(تعلق) الأيونات الموجبة الشحنة في مسام هيكل الزيوليت و على سبيل المثال فالناتروليت و هو أحد مركبات الزيوليت له التركيب الكيميائي $Na_2Al_2Si_3O_{10}-2H_2O$.

و ينشأ الزيوليت الطبيعي عندما يتفاعل الرماد البركاني مع مياه قلوية، كما يتبلور الزيوليت عبر زمن قد يبلغ عدة آلاف من السنين، و الزيوليت هو مجموعة من العناصر الكيميائية متكونة أساسا من السيليكات والالمينات المميهة للمعادن القلوية و المعادن الأرض القلوية، وهي أجسام صلبة تتواجد على شكل مسحوق أبيض ويمكن أن يتغير اللون إذا استبدل الايون الموجب بأحد العناصر الانتقالية.[18]

3.5.3 انواع الزيوليت:

-الزيوليت الطبيعي:

تتواجد الزيوليتات في الحالة الطبيعية في الحجارة البازلتية و في الرواسب، فقد تكونت عبر العصور الغابرة تحت تأثير المياه المعدنية الساخنة، أغلبيتها سميت على حسب اسم مكتشفها.

إن إنتاج العالم السنوي للزيوليت الطبيعي هو4 مليون طن، 3 مليون طن منها تشحن إلى الأسواق الصينية، والدول الرائدة في إنتاج الزيوليتات الطبيعية في أوروبا الشرقية، أوروبا الغربية ، آسيا، أستراليا، و هناك 45 نوع من الزيوليتات الطبيعية قد تم اكتشافها.

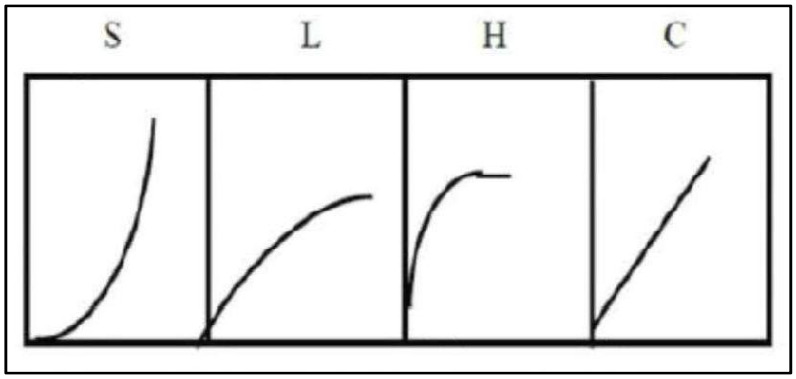
- **الزيوليت الاصطناعي:**

نظرا لندرة الزيوليتات الطبيعية لجا العلماء إلى محاولة إلى صنع زيوليت له نفس خواص الزيوليت الطبيعي، وجد 150 نوع من الزيوليتات الاصطناعية، وهي الأكثر استعمالا في الصناعة، منها ما له نظير في الزيوليتات الطبيعية، و هناك بعض منها بدون بنية هيكلية كاملة.[18]

6.3 إيزوثيرمات الإمتزاز:

أن رسم العلاقة بين كمية المادة الممتزة على سطح ما مقابل تركيز هذه المادة عند الاتزان مع ثبات درجة الحرارة يعطي منحني يطلق عليه إيزوثارم الإمتزاز.[22]

لقد صنف العالم Giles إيزوثيرمات الإمتزاز إلى أربعة أصناف رئيسية هي (C,H,L,S)، كما موضح في الشكل (1.3)



الشكل 2.3 أنواع مختلفة من إيزوثيرمات الإمتزاز وفق تصنيف Giles[22]

– يشير الصنف S إلى أن المذيب قد يعاني إمتزازاً شديداً على السطح الماز ويكون توجه الجزيئات الممتزة فيه بشكل عمودي أو مائل على السطح الماز.
أما الصنف L فيكون توجه الجزيئات الممتزة بصورة أفقية على السطح كما أن الإمتزاز يكون أحادي الطبقة.

– يلاحظ الصنف H في المحاليل المخففة جدا وكذلك عند إمتزاز جزيئات كبيرة مثل البوليمرات.

– يشير الصنف C إلى حصول إمتزاز كيميائي إذ يوجد في هذا الصنف حاجز ثابت بين المادة الممتزة من جهة وبين المحلول مع السطح الماز من جهة أخرى.[18]

1.6.3 إيزوثارم الإمتزاز لانجمير(Langmuir) :

هذا النموذج اقترح سنة 1918م استنادا للفرضيات التالية:

- السطح تكون متجانسة طاقوياً.
- كل موقع نشط يمتز وحدة واحدة.
- فعالية موقع معين لا تتأثر بالمواقع المجاورة.
- المركبات الممتزة لا تتفاعل فيما بينها.
- الإمتزاز بطبقة واحدة على سطح الماز.[22]

معادلة لانجمير تكتب كما يلي:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1} + K_L C_e \ldots..(1)$$

qe: كمية المادة الممتزة(mg/g).

C_e:التركيز عند الاتزان (mg/l).

qm:الكمية العظمى للإمتزاز(mg/g).

KL :ثابت اتزان لانجمير(l/mg).

و بإجراء تعديلات في مواضع متغيرات المعادلة تصبح المعادلة:

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{q_m K_L}\right)\frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \ldots. (2)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \left(\frac{1}{q_m}\right)C_e \ldots. (3)$$

هذا النموذج مميز بعامل اتزان RL

$$R_L = \frac{1}{(1+ K_L C_0)} \ldots..(4)$$

RL = 0 تفاعل غير عكوس.

0 < RL < 1 التفاعل ملائم تيرموديناميكيا.

RL= 1: امتزاز خطي

RL> 1: التفاعل غير ملائم تيرموديناميكيا.[22]

2.6.3 إيزوثارم الإمتزاز لفريندلش(Freundlich):

هذا النموذج اقترح سنة 1924 م، يشير إلى سطح غير متجانس أين المواقع النشطة متكافئة طاقويا إمكانية التجاذب بين الجزيئات الممتزة لا تؤدي إلى التنبؤ بالحدود العظمى للإمتزاز، هذا النموذج قليل النجاعة بالنسبة للتراكيز الكبيرة، تعطى المعادلة لهذا النموذج كما يلي:

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \ldots.(5)$$

حيث:

qe: كمية المادة الممتزة(mg/g).

Ce:التركيز عند الاتزان (mg/l).

K،n :ثوابت فريندلش العددية.

بأخذ لوغاريتم الطرفين تصبح المعادلة بالشكل الآتي:[22]

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \ldots.(6)$$

7.3 حركية الإمتزاز:

عدة نماذج حركية يمكن استعمالها للتعبير عن ثوابت سرعة المذاب على الصلب.

1.7.3 نموذج حركية شبه الرتبةالأولى:

اقترح العالم Lagergren نموذجا حركيا شبه الرتبة الأولى:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \ldots.(7)$$

تكامل هذه المعادلة يعطينا:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t....(8)$$

حيث:

qt:سعة الإمتزاز عند اللحظة tبوحدة (mg/g).

qe:سعة الإمتزاز عند التوازن بوحدة (mg/g).

K1:ثابت السرعة لحركية شبه الرتبة الأولى.(min^{-1})[26]

2.7.3 نموذج حركية شبه الرتبة الثانية:

سرعة تفاعل شبه الرتبة الثانية متعلق بالكمية الممتزة على السطح الماز و الكمية الممتزة عند التوازن.

حركية شبه الرتبة الثانية تكتب بالعلاقة:

$$\frac{d_q}{d_t} = K_2(q_e - q_t)^2 \ldots.(9)$$

تكامل هذه المعادلة يعطينا:

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{q_e}\right)t + \frac{1}{K_2 {q_e}^2} \ldots. (10)$$

حيث:

K2: ثابت السرعة لحركية شبه الرتبة الثانية ($g.mg^{-1}.min^{-1}$)

qt:سعة الإمتزاز عند اللحظة t بوحدة (mg/g).

qe:سعة الإمتزاز عند التوازن بوحدة (mg/g)[26] (**SaoudiS etHamouma O, 2013**).

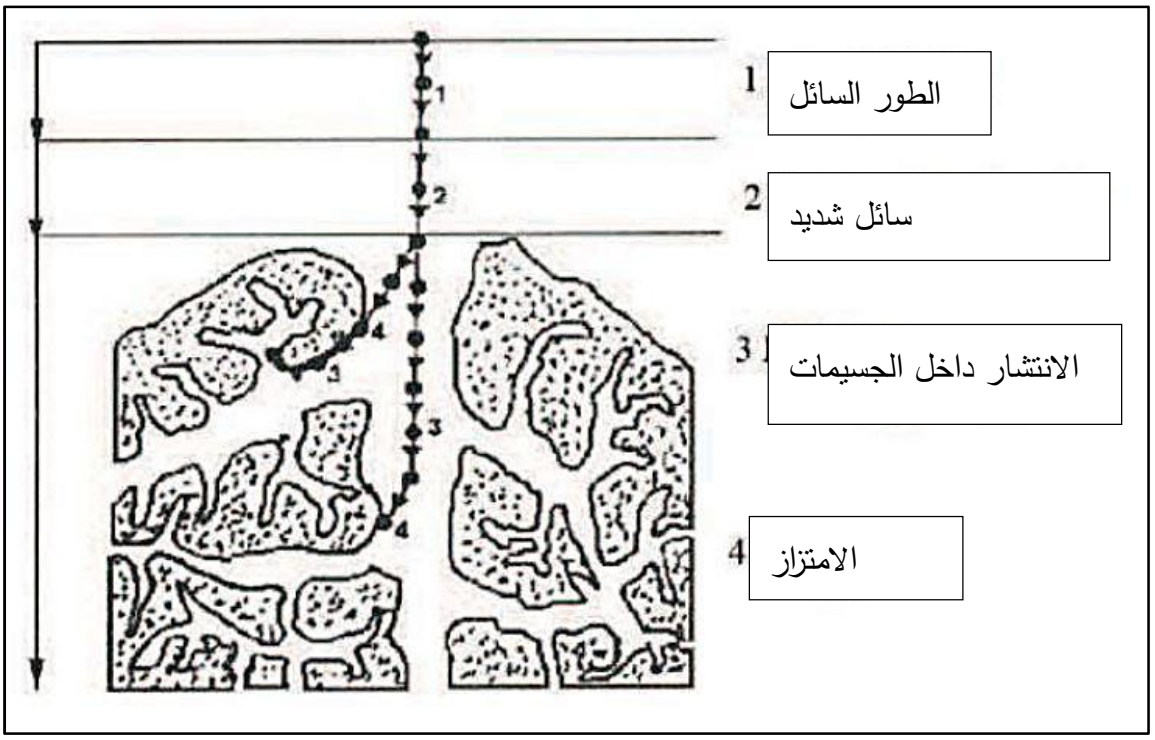
3.7.3نموذج الانتشار داخل الجزيئات:

الامتزاز بين السطوح صلب–سائل حركيا له ثلاثة مراحل مهمة إذا استثنينا نقل المذاب في المحلول كما هو موضح في الشكل (2.3)

– انتقال المادة الممتزة من المحلول إلى السطح الخارجي للمادة المازة و تتوضع على الطبقة الحدية، هذه المرحلة تتأثر بسرعة التحريك.

–انتقال المادة الممتزة من الطبقة الحدية إلى المواقع النشطة متوغلة عبر المسامات، تتأثر هذه المرحلة بحجم الجزيئات و درجة الحرارة.

– تثبيت المادة الممتزة على المواقع النشطة،و هي تمثل المرحلة الأساسية في الامتزاز و تتأثر بدرجة الحرارة .[22]



الشكل 3.3 : مجالات وجود المذاب أثناء الامتزاز .[22]

يتم تحديد معامل الانتشار داخل الجسيمات عن طريق نموذج Morrisو Weber ، يتناسب الجزء المذاب طرديا مع الجذر التربيعي للزمن $\sqrt{t}$ خلال المرحلة الأولية من الحركية لا تزال كمية الامتزاز اقل من 20 % من السعة القصوى .و يمثل نموذج الانتشار داخل الجسيمات بالمعادلة التالية:

$$q_t = K_{int} \cdot \sqrt{t} + C_i \ldots (11)$$

حيث:

kint: ثابت الانتشار داخل الجسيم)$mg.g^{-1}.min^{-1/2}$(

q_t:الكمية الممتزة عند اللحظة t ($mg.g^{-1}$).

C_i:قيمة سمك الطبقة الحدية (mg/g).

t:الزمن .(min) [22]

الفصل الرابع :تطبيق الفحم المنشط في إزالة ملوثات المياه

1.4 إزالة الملوثات العضوية :

1.1.4 إزالة الأصبغة :

الأصباغ هي مركبات عضوية تعتبر خطيرة بشكل عام على البيئة. يُوجد ما يقارب 40.000 صبغة متداولة ، تتكون من أكثر من 7000 بنية كيميائية. معظمها مقاوم تمامًا لعمليات التحلل البيولوجي [27]. تشير التقديرات إلى وجود حوالي 10000 صبغة تجارية ويتم إنتاج أكثر من 7 × 105 طن سنويًا في جميع أنحاء العالم. تم تصميم الأصباغ لتكون مقاومة للضوء والماء والعوامل المؤكسدة، وبالتالي يصعب تحللها بمجرد إطلاقها في النظم المائية [28]. يمكن تصنيف الأصباغ بعدة طرق وفقا للتصنيف الكيميائي وفئة التطبيق وعملية الصباغة. يتم تصنيف الأصباغ الرئيسية على أنها أصباغ حمضية، أصباغ أساسية، أصباغ مباشرة، أصباغ حادة، أصباغ تفاعلية، أصباغ متفرقة، أصباغ آزو، أصباغ كبريتية [27]. تلعب الخواص الكيميائية السطحية للكربون دورا حاسما في امتزاز الأصباغ على الكربون المنشط ، فالكربون المنشط بشكل عام مادة مذبذبة (تمتلك مجموعات وظيفية سطحية حمضية وأساسية) ولها شحنة موجبة أو سالبة، لذلك يرتبط جذب الكربون المنشط بالمواد الأنيونية أو الكاتيونية بشكل أساسي بسمات السطح. يوضح الجدول الموالي بعض أنواع الفحم المنشط وقدرته في إزالة الأصباغ من المياه الملوثة.

الجدول 1.4 : قدرة بعض الفحوم المنشطة في إزالة الأصباغ من المياه

مصدر الفحم المنشط	الصبغة	الكمية الممتزة q_{max} (mg/g)	المرجع
خشب الصنوبر	أزرق الميثيلين	556	[29]
زيت خشب النخيل	أزرق الميثيلين	90.9	[30]
خشب التنوب الصيني	أزرق الميثيلين	600	[31]
القشرة الخارجية من خشب التفاح	البلورة البنفسجية	19.8	[32]
خشب أكاسيا منجيوم	برتقالي المثيل	181	[33]

2.1.4 إزالة الفينولات :

يتسبب وجود الفينولات في رائحة وطعم كريهين لمياه الشرب ويمكن أن يؤثر سلبًا على العمليات الكيميائية الحيوية داخل الكائن الحي. تستخدم مركبات مشتقات الفينول و الفينول على نطاق واسع كسلائف في تصنيع الألوان والبلاستيك ومبيدات الحشرات ومبيدات الأعشاب ومبيدات الآفات ومبيدات الفطريات. يؤدي تفكك هذه المواد الكيميائية شائعة الاستخدام إلى تكوين الفينول ومشتقاته التي تلوث الماء والهواء والتربة [34]. يوضح الجدول الموالي بعض أنواع الفحم المنشط وقدرته في إزالة الفينولات من المياه الملوثة.

الجدول 2.4 : قدرة بعض الفحوم المنشطة في إزالة الفينولات من المياه

مصدر الفحم المنشط	الكمية الممتزة q_{max} (mg/g)	المرجع
خشب التنوب	274.8	[35]
قشر الجاتروفا	49	[36]
خشب الصنوبر	240	[29]

2.4 إزالة المعادن:

تمت دراسة امتزاز المعادن الثقيلة باستخدام الكربون المنشط على نطاق واسع، وربما كان ذلك بمثابة اقتراح لتقليل التأثير السلبي للمعادن الثقيلة على صحة الإنسان والحيوان والمحاصيل. توجد هذه المجموعة من المعادن السامة بشكل شائع في النفايات السائلة من التعدين والمدابغ ومنتجات مصانع النسيج والإلكترونيات والطلاء الكهربائي والصناعات البتروكيماوية [37].

المعادن السامة في النفايات الصلبة الصناعية غير المعالجة والنفايات السائلة المنبعثة في قنوات الصرف الصحي والمياه تنقل إلى الأنهار ويتسرب جزء منها إلى طبقات المياه الجوفية. يتراكم تركيز الأيونات المعدنية في البرك والأنهار ومياه البحر و في أجسام الكائنات المائية وتدخل أخيرًا في السلسلة الغذائية من خلال الطعام، يمكن أن يتراكم في

جسم الإنسان والحيوان فوق حد التسامح المسؤول عن التسمم والسرطان وتلف الدماغ [38]. يوضح الجدول الموالي بعض أنواع الفحم المنشط وقدرته في إزالة المعادن من المياه الملوثة.

الجدول 3.4 : قدرة بعض الفحوم المنشطة في إزالة المعادن من المياه

مصدر الفحم المنشط	المعدن	الكمية الممتزة q_{max} (mg/g)	المرجع
خشب التنوب	الكروم Cr^{+2}	180.3	[39]
قشرة خشب التفاح	الكروم Cr^{+2}	13.74	[40]
خشب الجاتروفا	الكروم Cr^{+2}	140.84	[41]
خشب البلوط	الكادميوم Cd^{+2}	3.13	[42]
قشرة التفاح الخشبية	الكادميوم Cd^{+2}	27.64	[43]
خشب التمر الهندي	الرصاص Pb^{+2}	43.85	[44]
خشب المورينجا أوليفيرا	النحاس Cu^{+2}	11.534	[45]
الخشب المطاط	النحاس Cu^{+2}	5.72	[46]
خشب المورينجا أوليفيرا	النيكل Ni^{+2}	19.084	[45]
خشب البلوط	الزنك Zn^{+2}	255	[47]
خشب المورينجا أوليفيرا	الزنك Zn^{+2}	17.668	[45]
خشب الأوكالبتوس	الزئبق Hg^{+2}	64.67	[48]

خاتمة

خاتمة:

على ضوء ما تطرق إليه يمكن القول بأن الطلب المتزايد في الآونة الأخيرة على طرق منخفضة التكلفة لتنقية المياه الملوثة الناتجة من مختلف الصناعات وخاصة تلك الملوثة بالأصبغة، دفع إلى الإهتمام الكبير بالكتلة الحيوية الناتجة من المخلفات النباتية أو غير النباتية التي تعد ملوثات صلبة وتشكل مشكلة بيئية، وعليه أتجه إلى النظر في هذه الدراسة لاستغلال هذه المخلفات والذي تهدر كل عام كميات كبيرة منه دون جدوى بتحويلها إلى كربون نشط والذي يعتبر من أهم المواد المازة و أكثر استخداما لتنقية المياه الملوثة وإزالة الملوثات العضوية و اللاعضوية من المحاليل المائية وذلك لخواصها الامتزازية .

توضح من خلال هذا البحث فضلا عن الدراسة النظرية لنتائج الدراسات السابقة إمكانية إزالة صبغة و المعادن بواسطة الكربون النشط، وقد أظهرت النتائج أن كفاءة امتزاز الصبغة تتأثر بعدة عوامل من بينها زمن التلامس ، وهذا في ظل ما تطرق إليه الباحثون ضمن هذا المجال ، علاوة على ذلك يمكن أن تتوافق النتائج التجريبية لايزوثارم امتزاز الصبغة على سطح الكربون النشط الناتج مع نموذج لانجمير أو فرندليش أوكلاهما حيث يرجح ذلك إلى الشروط التجريبية التي مرت بها الدراسة ونوعية الفحم المستخدم مكان اقتنائها،إضافة إلى الظروف التي تم فيها تحضير الكربون النشط، وفي الأخير أثبتت النتائج فعالية جد عالية للكربون النشط المحضر في إزالة الصبغة والمعادن إلا أنه يبقى مجال البحث و التطوير في طرق تفعيل واسع من أجل تحقيق نتائج أفضل ، كما نوصي بأن يأخذ هذا البحث دراسة عملية لتحقيق الظروف المثلى من حيث كمية المادة الممتزة و أيضا أن يتم دراسة قدراته على إزالة ملوثات عضوية أخرى أو معادن ثقيلة وكذلك أن يتم تطبيقه في مجالات أخرى من غير مجال معالجة المياه.

قائمة المراجع والمصادر

قائمة المراجع

المراجع باللغة العربية :

[1] صفوان الاخرس :ادارة المخلفات الصناعية السائلة و طرق المعالجة ورشة العمل حول مراقبة مياه الصرف الصحي 2007/06/27 الصفحة 06

[2] ايمان بوشنقير، كافي فريدة عموان المداخلة ادارة مشكلة تلوث المياه بالمخلفات الصناعية و تحقيق التنمية المستدامة بين النظري و التطبيق جامعة باجي مختار عنابةالصفحة 06

[3] صفوان الاخرس :ادارة المخلفات الصناعية السائلة و طرق المعالجة ورشة العمل حول مراقبة مياه الصرف الصحي 2007/06/27 الصفحة 06

[4] العبادي رحمة ، باقما وفاء 2020الممارسات الزراعية وخطر تلوث المياه الجوفية بالنترات في المحيط الفلاحي مراقن مدكرة ماستر اكاديمي جامعة احمد دارية ادرارالصفحة 05

[5] سويد وفاء 2018التحليل الفيز وكيميائي لماء الحنفية الوادي و كذا مياه معدنية تجارية ومقارنة النتائج بالأنظمة العالمية جامعة الواديالصفحة 05

[6] السيد أحمد الخطيب تلوث الماء2004 الصفحة50

[7] نصر الحايك 2017 مدخل الى كيمياء المياه (التلوث – معالجة – تحليل)المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا الصفحة131/68

[8]حفيفة عامر فرحاتي رفيق 2020 الدراسة الفيز وكيميائية والبيولوجية لمياه واد الزرازرية بمنطقة برج بوعريريج جامعة محمد بوضياف مسيلة الصفحة 08

[9] جلول عبو بلال هب عمر 2011 تلوث المياه و تأثيره على صحه الانسان جامعة علد الحميد بن باديس مستغانمالصفحة28 .

[12]بن صغير مريم 2020 ماستر اكاديميإزالة صبغة أزرق الميثيلين من محلولها المائي بواسطةالكربون النشط المحضر من نوى التمر جامعة ورقله. الصفحة31

[17]بن عشورة اشراق – حميتي كريمة محاولة ازالة صبغة الميثيلين الأزرق من محلولها المائي بإستخدام الفحم المنشط المنتج من مخلفات عظام الدجاج ماستر أكاديمي 2019.الصفحة16

[18] زهراء أسماعيل حسن التخلص من ملوثات المياه بواسطة ظاهرة الإمتزاز بحث مقدم مجلس كلية العلوم 2017 جمهورية العراق وزارة التعليم العالي والبحث العلمي جامعة القادسيةالصفحة 48.28

[22] ناصري ابتسام، حمادة إيمانامتزاز صبغة البلورة البنفسجية من محاليلها المائية بواسطة أطيان الإيليت بطريقة الدفعات والعمود:الوادي 2019.الصفحة15

[23] وفاء ناصر ، محمد سعيد الدراسة الحركية و الثرموديناميكية لامتزاز ايونات (Ni+2,Co+2,Fe+3,Cr+3) من محاليها المائية على سطح فوسفات التيتانيوم.الصفحة18

المراجع باللغة الفرنسية :

[10]Mr ABBAS M, VALORISATION DU NOYAU D'ABRICOT DANS LA DEPOLLUTION DES EAUX, Thèse de Doctorat, Université M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES, 2015, p15-27.

[11] Imen BOUGHAITA 2018Essais de dépollution des eaux contaminées par un composé organique par l'utilisation de nouveaux biosorbants doctorat skikda-1955 Aout 20 .p12

[13] ZIATI.M, Adsorption et électrosorption de l'arsenic (III) sur charbon à base de noyaux de dattes actives thermiquement et chimiquement, these doctorat, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA,2012 .p27

[14]HanenGuedidi Ben Slama, Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents : molécules pharmaceutiques et liquides ioniques, Thése Doctorat, Université de Grenoble et l'Université de Tunis El Manar , 2015 .p14

[15]CHAOUCH NouraUtilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physico-chimique des eaux polluées .2014 . p42

[16] TRAITEMENT DE POTABILISATION DES EAUX DE SURFACE ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF , Société Anonyme de Gestion des Eaux de Paris , , conf62 , 2006 . p27

[19]MmeMANOLE CREANGÃ.C, Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), thésedoctorat , École doctorale: Transferts, Dynamique des Fluides, Energétique et Procédés, 14 mai 2007 . p14

[20]Bernard.J, transfert de matière : Charbon actif, 2013 http://www.Process's.free.fr le 01/6/2021 à 00 :35.

[21] CHEMEUR NawelouikenesamrEtude comparative entre un adsorbant utilisé à la station detraitement des eaux de Taksebt et des adsorbants préparés à base de grignon d'olive MASTER 2015 . p08

[24]HAMOUCHE A, Etude cinetique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels. 2013.p09

[25]ABBAS.M, et al, Removal of gentian violet in aqueous solution by activated carbon equilibrium, kinetics, and thermodynamic study.Adsorption Science &Technology, vol. 37, no 7-8, 2019, p. 566-589.

[26]Saoudi S, Hamouma O. Adsorption d'un colorant basique bleu de méthylène sur une argile acidifié. Diplôme de Magister. Chimie Analyse Bejaia : Université A. MIRA, 2013 p 15

[27] Demirbas A. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review. J Hazard Mater 2009;167:1–9.

[28] Park C, Lee M, Lee B, Kim S-W, Chase HA, Lee J, et al. Biodegradation and biosorption for decolorization of synthetic dyes by Funalia trogii. Biochem Eng J 2007;36:59–65.

[29] Tseng RL, Wu FC, Juang RS. Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based activated carbons. Carbon 2003;41(3):487 –95

.[30] Ahmad AL, Loh MM, Aziz JA. Preparation and characterization of activated carbon from oil palm wood and its evaluation on Methylene blue adsorption. Dyes Pigments 2007;75(2):263 –72.

[31] Zuo S, Yang J, Liu J, Cai X. Significance of the carbonization of volatile pyrolytic products on the properties of activated carbons from phosphoric acid activation of lignocellulosic material. Fuel Process Technol 2009;90:994 –1001 .

[32] Malarvizhi R, Ho YS. The influence of pH and the structure of the dye molecules on adsorption isotherm modeling using activated carbon. Desalination 2010;264(1 –2):97 –101.

[33] Danish M, Hashim R, Ibrahim MNM, Othman Sulaiman O. Response surface methodology approach for methyl orange dye removal using optimized Acacia mangium wood activated carbon. Wood Sci Technol 2014;48:1085 –105.

[34] D ąbrowski A, Podko ścielny P, Hubicki Z, Barczak M. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon-a critical review. Chemosphere 2005;58(8):1049 –70.

[35] Wu FC, Tseng RL. Preparation of highly porous carbon from fir wood by KOH etching and CO2 gasification for adsorption of dyes and phenols from water. J Colloid Interface Sci 2006 2006;294(1):21 –30.

[36] Ramakrishnan K, Namasivayam C. Zinc chloride-activated jatropha husk carbon for removal of phenol from water by adsorption: equilibrium and kinetic studies. Toxicol Environ Chem 2011;93(6):1111 –22.

[37] Chuah TG, Jumasiah A, Azni I, Katayon S, Choong Thomas SY. Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview. Desalination 2005;175:305–16.

[38] Danish, M., & Ahmad, T. (2018). A review on utilization of wood biomass as a sustainable precursor for activated carbon production and application. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 87, 1-21.

[39] Khezami L, Capart R. Removal of chromium (VI) from aqueous solution by activated carbons: kinetic and equilibrium studies. J Hazard Mater 2005;123(1 –3):223 –31 .

[40] Sartape A, Raut P, Kolekar S. Efficient adsorption of chromium(VI) ions from aqueous solution onto a low-cost adsorbent developed from Limonia acidissima (wood apple) shell. Adsorp. Sci Technol 2010;28(6):547 –60..

[41] Gueye M, Richardson Y, Kafack FT, Blin J. High efficiency activated carbons from African biomass residues for the removal of chromium(VI) from wastewater. J Environ Chem Eng 2014;2:273 –81 .

[42] Hajati S, Ghaedi M, Yaghoubi S. Local, cheep and nontoxic activated carbon as efficient adsorbent for the simultaneous removal of cadmium ions and malachite green: optimization by surface response methodology. J Ind Eng Chem 2015;21:760 –7.

[43] Sartape AS, Mandhare AM, Salvi PP, Pawar DK, Sanjay Kolekar SS. Kinetic and equilibrium studies of the adsorption of Cd(II) from aqueous solutions by wood apple shell activated carbon. Desalin Water Treat 2013;2013(51):4638 –50.

[44] Acharya J, Sahu JN, Mohanty CR, Meikap BC. Removal of lead(II) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood by zinc chloride activation. Chem Eng J 2009;149(1 –3):249 –62.

[45] Kalavathy MH, Miranda LR. Moringa oleifera —a solid phase extractant for the removal of copper, nickel and zinc from aqueous solutions. Chem Eng J 2010;158(2):188 –99.

[46] Kalavathy MH, Karthikeyan T, Rajgopal S, Miranda LR. Kinetic and isotherm studies of Cu(II) adsorption onto H3PO4-activated rubber wood sawdust. J Colloid Interface Sci 2005;292(2):354 –62.

[47] del Mar Gómez-Tamayo M, Macías-García A, Díaz Díez MA, Cuerda-Correa EM. Adsorption of Zn(II) in aqueous solution by activated carbons prepared from evergreen oak (Quercus rotundifolia L.). J Hazard Mater 2008;153(1 –2):28 –36.

[48] Palanisamy PN, Sivakumar P. Kinetic and isotherm studies of the adsorption of Acid Blue 92 using a low-cost non-conventional activated carbon. Desalination 2009;249(1):388 –97.